1923. No. 1—3.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 106.

ERSTES BIS DRITTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 13.50; England £ -12-; Finnland Marka 75.—; Holland fl. 7.50; Japan £ -12-; Italien Lire 45.—; Norwegen Kr. 15.—; Schweden Kr. 10.50; Schweiz Fr. 15.—; Spanien Pes. 15.—; U.S.A. $ 3.—.

Inhalt.

Seite

Gustav Heller: Isomerisation von Nitroaldehyden auf chemischem Wege 1

K. Elbs und Br. Christ: Zur Kenntnis der beiden Methylnaphtaline. Erste Mitteilung. Über α-Methylnaphtalinsulfonsäuren 17

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der 2. Universität Moskau.

S. Nametkin: Die Xanthogenatmethode in der Fenchon- und Isofenchonreihe. (Mitbearbeitet von Frl. A. Seliwanoff und Frl. A. Ruschentzeff) 23

S. Nametkin und A. Ruschentzeff: Über die Isofenchocarbonsäure. (Vorläufige Mitteilung) 39

E. Diepolder: Über Derivate des Amino-2-pyridins, des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins. (Mitbearbeitet von K. Dachlauer, E. Deuerlein und E. Wölfel) 41

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

166. Theodor Curtius und Gustav Ehrhart: Über die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester 60

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Wissenschaftliche Zeitschriften

besonders aus den Gebieten

Chemie, Medizin und Naturwissenschaften

in kompletten Exemplaren und größeren Reihen (ev. auch Einzelbände)

kauft

jederzeit und zahlt höchste Preise

L. FRANZ & CO.

Buchhandlung und Antiquariat für Zeitschriftenliteratur

Leipzig-Lindenau

Henriettenstraße 10 Postschließfach 40

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 214.

LEIPZIG, 1923.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 106.

LEIPZIG, 1923.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 106.

(Neue Folge.)

Erstes bis drittes Heft.

(August 1923.)

Seite

Gustav Heller: Isomerisation von Nitroaldehyden auf chemischem Wege 1

K. Elbs und Br. Christ: Zur Kenntnis der beiden Methylnaphtaline. Erste Mitteilung: Über α-Methylnaphtalinsulfonsäuren 17

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der 2. Universität Moskau.

S. Nametkin: Die Xanthogenatmethode in der Fenchon- und Isofenchonreihe. (Mitbearbeitet von Frl. A. Seliwanoff.) Die Xanthogenatmethode der in Isofenchonreihe. (Mitbearbeitet von Frl. A. Ruschentzeff) . 25

S. Nametkin u. A. Ruschentzeff: Über die Isofenchocarbonsäure. (Vorläufige Mitteilung) 39

E. Diepolder: Über Derivate des Amino-2-pyridins, des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins. (Mitbearbeitet von K. Dachlauer, E. Deuerlein und E. Wölfel) . . . 41

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

166. Theodor Curtius und Gustav Ehrhart: Über die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester 66

Viertes bis neuntes Heft.

(Oktober 1923.)

Andreas Lipp, 19. II. 1855 bis 21. XI. 1916 77

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.

Heinrich Biltz und Hans Schauder: Über die Oxydation der Harnsäure 108

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und O. Grünthal: Beiträge zur Fluorescenz 173

Julius Tröger und Hermann Meinecke: Über die Reaktionsfähigkeit des α-ständigen Chloratoms im Chinolin und in Chinolinderivaten 203

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und G. Wegener: Über die Valenzbeanspruchung von Alkylen 226

Zehntes bis zwölftes Heft.

(Dezember 1923.)

H. Salkowski jun.: Über die β-Lactone der β-Oxybuttersäure und ihrer Alkylderivate, sowie die Abhängigkeit der β-Lactonspaltung von der Konstitution 253

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Berthold Rassow und Martin Wadewitz: Beiträge zur Kenntnis der Viscosereaktion 266

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese der Depside der Isoferulasäure 333

Seite

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt: Über die Bildung von Diketocamphan (Ketocampher) und von Diketofenchan (Ketofenchon) bei der Oxydation des Camphers bzw. des Fenchons mit Chromsäure 336

Autorenregister 348
Sachregister 351
Formelregister 362

Isomerisation von Nitroaldehyden auf chemischem Wege.

Von

Gustav Heller.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 23. April 1923.)

Wie Ciamician und Silber[1]) gezeigt haben, lagert sich o-Nitrobenzaldehyd in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol, aber auch in festem Zustande unter der Einwirkung des Sonnenlichtes glatt in o-Nitrosobenzoesäure um; in alkoholischen Lösungen bilden sich die zugehörigen Ester. Auch beim Belichten in absoluter Blausäure entsteht nach der Beobachtung von Sachs und Hilpert[2]) Nitrosobenzoesäure. Diese fanden ferner, daß das von G. Heller[3]) dargestellte o-Nitromandelsäurenitril durch Belichten die gleiche Umlagerung unter Abspaltung von Cyanwasserstoff erfährt. „Die Tendenz zur Bildung von o-Nitrosobenzoesäure war eine weit größere als zur Bildung des o-Nitroso-benzoylcyanids, dessen Entstehung man hätte erwarten dürfen“ (Sachs und Hilpert).

Es liegt also hier ein Fall von Sauerstoffübertragung bei Nitrokörpern vor, ein Vorgang, der in zahlreichen Fällen beobachtet worden ist. Dabei entstehen in der Regel Nitrosophenole, während hier der Sauerstoff in die Aldehydgruppe wandert. Die Frage, ob sich auf chemischem Wege Sauerstoff in demselben Sinne übertragen läßt, hat sich bisher nicht in befriedigender Weise lösen lassen; doch sind hierhergehörige Versuche mehrfach angestellt worden, wobei die Absicht zugrunde lag, Dinitrobenzoin zu erhalten.[4]) So glaubte Popo-

[1]) Ber. **34**, 2040 (1901). [2]) Ber. **37**, 3430 (1904).

[3]) Ber. **37**, 948 (1904).

[4]) Bezüglich der erster hierher gehörigen Beobachtung vgl. Ber. **36**, 375 (1903).

vici[1]) durch Einwirkung von Cyankalium auf eine heiße alkoholische Lösung von o-Nitrobenzaldehyd Dinitrobenzoin vom Schmp. 155,5° bekommen zu haben, welches er in Dinitrobenzil durch Oxydation übergeführt haben will. Die Versuche sind aber, wie Ekecrantz und Ahlqvist gezeigt haben[2]), gänzlich unrichtig; sie konnten bei der Wiederholung nur Azoxybenzoesäure und Nitrosobenzoesäure erhalten, während die als Dinitrobenzil angesprochene Substanz wahrscheinlich o-Nitrobenzoesäure war. Popovici[3]) hat später seine Versuche näher präzisiert und die Reaktion bei 40° angestellt, wobei er eine neutrale Verbindung vom Schmp. 161—162° erhielt, die er für Dinitrobenzoin ansieht. Nach Ekecrantz und Ahlqvist[4]) bilden sich aber von dieser Substanz aus 20 g Nitrobenzaldehyd nur 1,6 g, auch hat sie nicht die vermutete Zusammensetzung, sondern zwei Wasserstoffatome weniger und läßt sich nicht zu einem Benzil oxydieren, sondern bleibt im wesentlichen unverändert.

In vorliegender Arbeit wurde hieran anschließend gefunden, daß die Einwirkung von Cyankalium auf o-Nitrobenzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Lösung schon in der Kälte recht lebhaft vor sich geht, denn es tritt sofort Farbenumschlag ein, sowie lebhafte Wärmeentwicklung, so daß mit Eis gekühlt werden mußte. Das Umwandlungsprodukt erwies sich zum Teil als o-Nitrosobenzoesäure, wie bereits festgestellt war. Arbeitet man in der Wärme, so scheidet sich schon dann krystallisierte Substanz ab, wenn man nur wenig länger erhitzt, als angegeben ist.

G. Heller[5]) erhielt o-nitrosobenzoesaures Ammonium am vorteilhaftesten durch Lösen des o-Nitromandelsäurenitrils in alkoholischem Ammoniak mit einer Ausbeute von 95% des angewandten Nitrils. Die Umlagerung, welche auch im Dunkeln vor sich geht[6]), ist also bezüglich des Endproduktes die gleiche, wie nach Ciamician und Silber bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf o-Nitrobenzaldehyd.

---

[1]) Ber. 40, 2562 (1907). [2]) Ber. 41, 878 (1908).
[3]) Ber. 41, 1851 (1908).
[4]) Ber. 43, 2607 (1910).
[5]) Ber. 39, 2338 (1906); 49, 2769 Anm. (1916).
[6]) Ber. 43, 2894 Anm. (1910).

Es war dann noch die Frage zu lösen, ob man auch auf chemischem Wege in einer Operation vom o-Nitrobenzaldehyd zur Nitrosobenzoesäure gelangen könnte, ohne also das Nitromandelsäurenitril zunächst zu isolieren und es fand sich, daß die Einwirkung von Cyanammonium unter bestimmten Bedingungen zum Ziele führt. Am vorteilhaftesten arbeitet man mit Cyankalium und essigsaurem Ammonium in konzentriertem Ammoniak. Man kann dann die Menge des Wassers sehr beschränken und nach Zugabe der alkoholischen Nitrobenzaldehydlösung scheidet sich fast völlig reines nitrosobenzoesaures Ammonium in guter Ausbeute ab. In der Mutterlauge ist ebenfalls noch von derselben Substanz enthalten.

Die Reaktion geht danach in folgender Weise vor sich. Der o-Nitrobenzaldehyd lagert unter der Einwirkung von Cyanammonium, welches Blausäure abdissoziiert, ein Mol. derselben an die Aldehydgruppe an unter Bildung von o-Nitromandelsäurenitril. Durch das alkoholische Ammoniak wird dann wieder Cyanwasserstoff abgespalten, wobei gleichzeitig eine Umgruppierung unter Bildung der stabileren Nitrosobenzoesäure stattfindet. Für ein von Sachs und Hilpert angenommenes Zwischenprodukt $C_6H_4\begin{cases}C(OH)_2.CN\\NO\end{cases}$ ist kein Anhalt gegeben. Die Reaktion erfolgt zuweilen rasch, wie beim o-Nitropiperonal, zuweilen erst in Stunden.

Man kann weiter schließen, daß bei der Einwirkung von Cyankalium auf o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung auch zunächst o-Nitromandelsäurenitril gebildet wird. Da aber nach früheren Beobachtungen von G. Heller Alkali auf letztere Substanz nicht so glatt einwirkt wie Ammoniak, konnten die Versuche von Ekecrantz und Ahlqvist kein einheitliches Resultat geben. Es zeigte sich ferner, daß das von letzteren erhaltene Nebenprodukt (von Popovici fälschlich als Dinitrobenzoin bezeichnet) auch entsteht, wenn unter Änderung der angewandten Mengenverhältnisse Cyankalium bei 0° auf o-Nitrobenzaldehyd einwirkt, gleichzeitig konnte auch die Bildung geringer Mengen von Azoxybenzoesäure nachgewiesen werden.

Der von Homolka[1]) aufgefundene Übergang des o-Nitro-

[1]) Ber. 17, 1903 (1884).

benzaldehyds in Azoxybenzoesäure durch Erhitzen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung beruht unter Berücksichtigung des vorstehenden darauf, daß der Nitrobenzaldehyd durch Cyankalium sich zunächst in Nitrosobenzoesäure umlagert, welche dann durch weitere Einwirkung des Reagenses zu Azoxybenzoesäure reduziert wird[1]), wie durch einen besonderen Versuch (S. 7) festgestellt werden konnte.

o-Nitropiperonal geht nach Ciamician und Silber[2]) unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ziemlich glatt in Nitrosopiperonylsäure über; setzt man jedoch die Lösung dem Lichte zu lange aus, so geht der Prozeß weiter; es sind denn auch über die Eigenschaften der Säure nur wenige Angaben in der Literatur vorhanden. Auf rein chemischem Wege ließ sich o-Nitrosopiperonylsäure nach zwei Methoden herstellen. Die Bisulfitverbindung des o-Nitropiperonals läßt sich mit Cyankalium in das Mandelsäurenitril überführen, und durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht aus letzterem rasch o-nitrosopiperonylsaures Ammonium. Außerdem läßt sich direkt aus Nitropiperonal mit dem Umlagerungsgemisch (alkoholisch-ammoniakalische Cyanammoniumlösung) Nitrosopiperonylsäure erhalten. Hier zeigt sich deutlich, daß das Cyanammonium gewissermaßen nur als Übertrager dient, da man mit weniger als 1 Mol. auskommt.

Glatt verliefen die Versuche mit dem umlagernden Agens beim 2-Nitro-5-chlorbenzaldehyd und 2-Nitro-5-brombenzaldehyd, wobei die eintretende Reaktion sich durch Dunkelfärbung, starke Erwärmung und späteres Abscheiden des Ammoniumsalzes der Nitrososäure kundgab. Die Cyanhydrine beider Substanzen sind schon von G. Heller und Frantz[3]) beschrieben worden.

Versuche mit Nitrooxyaldehyden zeigten, daß Hydroxylgruppen verhindernd auf die Umlagerung einwirken, denn es wurden nur harzige Substanzen erhalten, ebenso beim o-Nitrovanillin und Nitroterephtalaldehyd. Bemerkenswerterweise konnten in allen diesen Fällen auch keine Cyanhydrine aus den Aldehyden gewonnen werden, wodurch die Annahme, daß

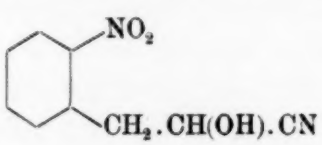
---

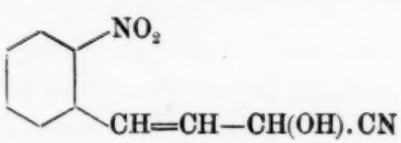
[1]) Vgl. Ber. 36, 375 Anm. (1903).
[2]) Ber. 35, 1996 (1902).
[3]) Ber. 43, 2894 (1910).

diese als Zwischenprodukte bei der Umlagerung mit Cyanammonium auftreten, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Von Interesse ist das Verhalten des 2,4-Dinitrobenzaldehyds. Läßt man die Cyanammoniumlösung darauf einwirken, so bildet sich in normaler Weise mit guter Ausbeute 2-Nitroso-4-nitrobenzoesäure. Als aber versucht wurde, an den Aldehyd Blausäure anzulagern, zeigte sich, daß es nicht erfolgte, sondern daß bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Eisessiglösung des Aldehyds Sauerstoffübertragung in anderem Sinne eintrat; es bildete sich 4-Nitroso-2-nitrobenzoesäure. Die Konstitution der Substanz konnte noch dadurch erwiesen werden, daß sie ebenso wie 2,4-Dinitrobenzaldehyd durch rauchende Salpetersäure in 2,4-Dinitrobenzoesäure überging. Beim Trinitrobenzaldehyd konnte keine der analogen Verbindungen erhalten werden.

Wir haben uns dann die Frage vorgelegt, ob die Isomerisation noch möglich ist, wenn die Wanderung des Sauerstoffs sich über einen größeren Weg erstreckt, also, um den einfachsten Fall anzuführen, wenn es sich um das o-Nitrophenylmilchsäurenitril (I) handelt. Die Verbindung ließ sich aus dem nach der Methode von Weermann[1]) erhältlichen

I 

II 

o-Nitrophenylacetaldehyd über die Bisulfitverbindung durch Blausäureaddition gewinnen, aber es zeigte sich, daß keine Bildung einer Säure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eintrat, ebenso wurden beim Zusammenbringen des Nitroaldehyds mit dem Umlagerungsgemisch nur harzige Massen erhalten. Desgleichen negativ waren die Resultate beim o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd und o-Nitrozimtaldehyd. Dagegen gelang es, bei letzterer Substanz wenigstens, das zugehörige Oxynitril (II) (o-Nitrocinnamenyl-glykolsäurenitril) zu fassen, doch konnte auch bei diesem eine Sauerstoffübertragung in gewünschtem Sinne nicht erzielt werden. Der Sauerstoff ist

[1]) Ann. Chem. **401**, 10 (1913).

demnach nicht befähigt, in eine Seitenkette von der benachbarten Nitrogruppe zu wandern.

Mit dem noch zur Verfügung stehenden Rest des o-Nitrophenylmilchsäurenitrils haben wir folgende Reaktionen angestellt. Beim Behandeln mit 75 prozent. Schwefelsäure geht die Substanz in das Amid über, welches sich als sehr beständig gegen Säuren und Alkalien erwies. Erst durch längeres Kochen mit Eisessig und Salzsäure wurde die noch unbekannte o-Nitrophenylmilchsäure erhalten, welche bei der Reduktion über die Amidoverbindung hinweg in das beschriebene Hydroxyhydrocarbostyril[1]) übergeht.

Aus weiteren Versuchen ergab sich, daß die Einwirkung des Umlagerungsgemisches beim m-Nitrobenzaldehyd einen anderen Verlauf nahm, da hierbei nur amorphe Substanzen entstanden, die sich nicht krystallisieren ließen und deshalb auch nicht weiter untersucht wurden. Das m-Nitromandelsäurenitril läßt sich in normaler Weise herstellen, wird aber auch nicht fest.[2]) Bei der Belichtung des m-Nitrobenzaldehyds haben Ciamician und Silber ebenfalls eine Umwandlung beobachtet, und zwar erhielten sie eine schwarze, harzige Masse.

Es sind auch noch mit einigen anderen m-Nitroaldehyden Versuche gemacht worden, wobei aber nur in einem Falle positive Resultate erhalten wurden. Der 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd lagert in Eisessiglösung Cyanwasserstoff an unter Bildung des Cyanhydrins. Als dieses nun mit dem umlagernden Agens behandelt wurde, schied sich in geringer Menge ein krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem hohen Schmelzpunkt und der Zusammensetzung liegt eine komplizierte Substanz vor, bei der Ammoniak in das Molekül eingetreten sein muß.

Etwas durchsichtiger, aber auch nicht einheitlich verliefen die Versuche beim p-Nitrobenzaldehyd. Die amorphen Umlagerungsprodukte waren meist bräunlich gefärbt, und die Kompliziertheit der Reaktion geht daraus hervor, daß sich unter ihnen p-Nitrobenzoesäure befand. Jedenfalls ist zu bemerken,

---

[1]) Ann. Chem. **219**, 230 (1883).
[2]) Ber. **46**, 3976 (1913).

daß durch Einwirkung des Umlagerungsgemisches auf p-Nitrobenzaldehyd eine Verbesserung bezüglich Darstellung und Ausbeute gegenüber der schon früher von G. Heller und Fritsch[1]) studierten Einwirkung von Alkali auf p-Nitromandelsäurenitril, welches hier im Gegensatz zur Orthoverbindung dem alkoholischen Ammoniak vorzuziehen ist, nicht zu erzielen war. Ciamician und Silber haben bei der Belichtung des p-Nitrobenzaldehyds gefunden, daß er weniger leicht angegriffen wurde und zum größten Teile unverändert blieb.

Die Versuche sind mit den Herren Franz Bobach, Herbert Grundmann, Heinrich Jürgens, Hugo Kretzschmann und Konrad Müller-Bardorff ausgeführt worden.

Beschreibung der Versuche.

Umlagerung des o-Nitrobenzaldehyds (Bobach).

2,4 g Ammoniumacetat und 2 g Cyankalium wurden in 5 g konzentriertem wäßrigen Ammoniak gelöst und 10 g technischer o-Nitrobenzaldehyd in 40 g Alkohol allmählich unter Eiskühlung zugegeben. Die Lösung färbt sich braun und scheidet nach einiger Zeit einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag von nitrosobenzoesaurem Ammonium ab. Nach 24 Stunden wird abgesogen und mit Alkohol nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt 8,3—8,5 g und in der Mutterlauge sind weitere Mengen enthalten. Das Salz wird in der fünffachen Menge Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz von Mineralsäure die o-Nitrosobenzoesäure in farbloser, reiner Form gewonnen. Sie zeigt alle Reaktionen der Verbindung und ist nach dieser Methode auch in größeren Quantitäten bequem darstellbar.

Reduktion der Nitrosobenzoesäure zu Azoxybenzoesäure.

1 g Nitrosobenzoesäure wurde in 5 g Alkohol eingetragen und eine Lösung von 1 g Cyankalium in der doppelten Menge Wasser zugefügt. Nach 15 stündigem Stehen wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann etwas Wasser und

---

[1]) Ber. **46**, 286 (1913).

Salzsäure zugegeben und nach 2 Tagen filtriert. Die dunkle Ausscheidung (0,6 g) wurde in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin versetzt, worauf sich das Salz der Azoxybenzoesäure[1]) abschied, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein war.

Durchführung des Versuches von Ekecrantz und Ahlqvist.

I. Eine Lösung von 10 g Nitrobenzaldehyd in 50 g absolutem Alkohol wurde bei Zimmertemperatur allmählich mit 1,5 g Cyankalium, in wenig Wasser gelöst, versetzt; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei und zeigt Farbenumschlag. Es wurde mehrere Stunden auf 40—50° gehalten, bis die in der Wärme erfolgende Ausscheidung nicht weiter zunahm; nach 14stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde filtriert und der Rückstand mit etwas verdünntem Alkohol nachgewaschen. Die Ausscheidung (3,5 g) wurde mit mäßig verdünnter Sodalösung digeriert, wobei 0,2 g Substanz ungelöst blieben (Filtrat A). Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 162—163° erhalten, der auch beim weiteren Krystallisieren nicht anstieg. Die Substanz ist identisch mit der von E. und A. erhaltenen, für welche der Schmp. 168 bis 169° angegeben ist[2]), und zeigte dieselbe Zusammensetzung.

0,1554 g gaben 0,3182 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.
0,1651 g „ 13,8 ccm N bei 17,5° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_8O_6N$:		Gefunden:
C	56,0	55,84 %
H	2,67	3,08 „
N	9,33	9,55 „ .

Eine nähere Untersuchung mußte wegen der geringen Ausbeute unterbleiben.

Das Filtrat A schied auf Zusatz von Salzsäure o-Nitrosobenzoesäure ab. o-Azoxybenzoesäure ließ sich mittels des Phenylhydrazinsalzes nicht nachweisen. Der Versuch zeigt, daß bei Anwendung von wenig Cyankalium die Reaktion nicht bis zur Bildung der Azoxybenzoesäure fortschreitet.

II. Eine Lösung von 7,5 g o-Nitrobenzaldehyd in 10 g absolutem Alkohol wurde langsam mit 3,2 g Cyankalium in

[1]) Ber. 36, 375 (1903). [2]) Ber. 43, 2607 (1910).

12 g Wasser versetzt, wobei mit Eiswasser gekühlt wurde, da sonst starke Erwärmung erfolgte. Die Lösung färbt sich sofort gelbbraun. Nach zweistündigem Stehen wurden 20 ccm Wasser zugegeben, wobei die Ausscheidung größtenteils in Lösung ging; nach 20 Stunden wurde filtriert (Filtrat B). Der Rückstand, 0,4 g, wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich dann identisch mit der beim vorigen Versuch erhaltenen Verbindung vom Schmp. 162—163°. Das Filtrat B ergab nach dem Ansäuern und zweitägigem Stehen 5,6 g einer braun gefärbten Säure. Ein Teil der Substanz wurde mit wenig Alkohol ausgezogen und das Filtrat mit Phenylhydrazin versetzt, worauf sich in geringer Menge das Phenylhydrazinsalz der Azoxybenzoesäure abschied, welches identifiziert wurde. Ein anderer Teil der Rohsäure wurde mit Eisessig ausgekocht und filtriert, woraus sich beim Stehen o-Nitrosobenzoesäure ausschied, die ebenfalls verglichen wurde. Der Versuch zeigt, daß bei Gegenwart genügender Mengen Cyankalium die Bildung von Azoxybenzoesäure schon bei niedriger Temperatur beginnt, ebenso die Entstehung des neutralen Nebenproduktes.

o-Nitropiperonal-cyanhydrin (Kretzschmann).

1,95 g Nitropiperonal wurden in 4,2 g 25 prozent. Natriumbisulfitlösung bei 60—70° gelöst; beim Abkühlen scheidet sich die Bisulfitverbindung als Krystallbrei ab. Nach Zugabe von 0,75 g Cyankalium in wenig Wasser erfolgt Lösung und dann Krystallisation des Cyanhydrins. Nach vierstündigem Stehen in Eis wurde filtriert und mit wenig Eiswasser nachgewaschen (0,6 g). Die Substanz ist leicht löslich und krystallisiert aus Benzol in feinen verfilzten, schwach gelblichen Nadeln, welche bei 119° schmelzen.

0,1070 g gaben 11,5 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_5N_2$:		Gefunden:
N	12,61	12,47 %.

o-Nitroso-piperonylsäure.[1])

I. aus Nitropiperonal-cyanhydrin. 0,4 g des Cyanhydrins wurden in der fünffachen Menge alkoholischen Ammoniaks kalt

[1]) Ber. 35, 1996 (1902).

gelöst. Nach wenigen Minuten fiel das hellgrüne Ammoniumsalz der Nitrosopiperonylsäure aus, welches nach kurzem Stehen abgesogen und mit alkoholischem Ammoniak nachgewaschen wird. Es löst sich in der 20fachen Menge Wasser; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure schied sich die Nitrososäure als gelbes Krystallpulver aus. Sie ist schwer löslich in Äther, Ligroin und krystallisiert leicht aus Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol. Die Substanz beginnt gegen 125° sich zu zersetzen, ist gegen 145° dunkelbraun, sintert bei 160—165° und schmilzt gegen 198° unter Aufblähen, doch sind die Erscheinungen von der Art des Erhitzens abhängig. Die Sodalösung ist gelblichgrün, die ätzalkalische rotgelb, die ammoniakalische wird bald rotbraun, auch färbt sich die alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid bald dunkelbraun. Konzentrierte Schwefelsäure löst kirschrot.

0,1166 g gaben 0,2114 g CO_2 und 0,0272 g H_2O.
0,1236 g „ 7,7 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_5O_5N$:		Gefunden:
C	49,23	49,45 %
H	2,56	2,61 „
N	7,18	7,28 „ .

II. aus Nitropiperonal direkt. 1 g Nitropiperonal wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und rasch abgekühlt. Der Krystallbrei wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,25 g Ammoniumacetat und 0,2 g Cyankalium in 1 g konzentriertem Ammoniak versetzt. Nach $^1/_4$ Stunde war das Nitropiperonal mit brauner Farbe in Lösung gegangen, worauf bald die Abscheidung des gelblichgrünen Ammoniumsalzes der Nitrosopiperonylsäure begann. Die daraus in Freiheit gesetzte Säure erwies sich mit der auf dem anderen Wege erhaltenen identisch.

5-Chlor-2-nitrosobenzoesäure (Grundmann).

1 g 5-Chlor-2-nitrobenzaldehyd in 4 g Alkohol wurden langsam unter Eiskühlung zu einer Auflösung von 0,25 g Ammoniumacetat und 0,2 g Cyankalium in 0,5 g konzentrierten Ammoniak gegeben. Die Lösung färbte sich allmählich und schied alsbald das Ammoniumsalz der Nitrososäure ab. Die Umsetzung geht glatt vor sich, so daß auch verdünntere Lösungen beim Ansäuern eine krystallinische Säure lieferten,

welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig sich gegen 170° färbt und bei 179° schmolz; sie erwies sich als identisch mit der aus dem 5-Chlor-2-nitromandelsäurenitril erhaltenen Säure.[1])

5-Brom-2-nitrosobenzoesäure.

Unter denselben Bedingungen reagiert 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd mit dem Umlagerungsgemisch; der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure entstandene Niederschlag wurde aus heißem Eisessig umkrystallisiert, wobei feine, schwachbraune Nadeln erhalten wurden, welche sich gegen 165° färbten und bei 173° schmolzen. Die Substanz ist löslich in heißem Aceton, sehr schwer in Benzol und Chloroform.

0,0962 g gaben 5,3 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_3NBr$:	Gefunden:
N 6,09	6,34 %.

2-Nitroso-4-nitrobenzoesäure aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd.

Die Umlagerung des 2,4-Dinitrobenzaldehyds geht bei gleichen Verhältnissen unter Dunkelfärbung der Lösung vonstatten. Das ausgeschiedene Ammoniumsalz war zunächst amorph, wurde aber später krystallinisch. Die in Freiheit gesetzte 2-Nitroso-4-nitrobenzoesäure wurde durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt und schmolz bei 300° noch nicht.[2])

0,056 g gaben 6,85 ccm N bei 17,5° und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_5N_2$:	Gefunden:
N 14,28	14,34 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Methylester mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung dargestellt. Man erhielt seidenglänzende, gelbe Nadeln, welche bei 137° zu einer grünen Flüssigkeit zusammenschmelzen.[3])

2-Nitro-4-nitrosobenzoesäure.

Um das Dinitromandelsäurenitril zu gewinnen, wurde die Bisulfitverbindung des Aldehyds mit Cyankaliumlösung um-

[1]) Ber. **43**, 2894 (1910). [2]) Ber. **35**, 1267 (1902).
[3]) Monatsh. **23**, 562 (1902).

gesetzt, wobei aber nur ein harziger Niederschlag entstand, der sich nicht krystallisieren ließ. Man arbeitete deshalb in Eisessiglösung.

1 g Dinitrobenzaldehyd wurde in 4 g Eisessig gelöst, rasch abgekühlt und zu dem Krystallbrei eine Lösung von 0,5 g Cyankalium in 1 ccm Wasser langsam zufließen gelassen. Unter schwacher Braunfärbung trat Verflüssigung ein und nach 24 Stunden hatten sich große gelbe Krystalle abgeschieden; sie waren durchgängig schwer löslich, ließen sich aber aus Eisessig umkrystallisieren, wobei die grüne Farbe der heißen Lösung beim Erkalten in Gelb überging. In Natronlauge löst sich die Verbindung mit dunkler Farbe und kann beim Ansäuern nicht wieder erhalten werden. Soda löst leicht unter Gelbfärbung. Die Substanz färbt sich von 210° ab allmählich dunkel und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 230° unter lebhaftem Aufschäumen.

0,2086 g gaben 0,3276 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.
0,1087 g „ 13,1 ccm N bei 18° und 760 mm.
0,1470 g „ 18,0 ccm N bei 16° „ 756 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_5N_2$:		Gefunden:	
C	42,86	42,83 %	
H	2,04	2,20 „	
N	14,28	14,14	14,38 %.

Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade wurde die Substanz in 2,4-Dinitrobenzoesäure übergeführt; dieselbe Verbindung konnte unter gleichen Bedingungen aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd erhalten werden. Eine Lösung der 2,4-Dinitrobenzoesäure in wenig Alkohol gibt auf Zusatz von Phenylhydrazin einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt und bei 163° unter Zersetzung und Dunkelfärbung schmilzt. Die Verbindung ist ein Salz und wird von Sodalösung zerlegt.

2-Nitro-4-nitrosobenzoesäuremethylester. Die 2-Nitro-4-nitrosobenzoesäure läßt sich in Sodalösung durch Schütteln mit Dimethylsulfat alkylieren. Der Ester hatte sich nach 24 Stunden abgeschieden; er krystallisiert aus Essigsäure in feinen gelben Nadeln, welche bei 141° zu einer grünen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Schwer löslich in Alkohol

und Äther, löslich in heißem Benzol und Chloroform mit grüner Farbe.

0,1386 g gaben 15,7 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für $C_8H_6O_5N_2$:		Gefunden:
N	13,33	13,29 %.

o-Nitrophenyl-milchsäurenitril (I).

Die Darstellung des o-Nitrophenylacetaldehyds erfolgte nach der schönen, aber auch etwas mühsamen Methode von Weerman.[1]) Zur Gewinnung der Zwischenprodukte ist folgendes zu bemerken. Bei der Reinigung der nach der Perkinschen Methode erhaltenen o-Nitrozimtsäure benutzt man am besten ihre Eigenschaft, ein in starkem Alkali schwer lösliches Natriumsalz zu geben. Die Überführung ihres Äthylesters in das Amid geschieht in der Weise, daß man ihn in absolutem Alkohol löst, mit trockenem Ammoniak sättigt und dies mehrmals nach einigen Tagen wiederholt, bis die Lösung zu einem dicken Brei erstarrt ist. Es gelang so, 70% des Esters in das Amid überzuführen. Der nach Weerman aus dem o-Nitrostyryl-carbaminsäure-methylester durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Durchleiten von Wasserdampf entstandene o-Nitrophenylacetaldehyd wurde ausgeäthert und das nach Verdampfen des Lösungsmittels rückständige Öl direkt verwandt.

1 g desselben wurde mit 15 ccm einer 25 prozent. Natriumbisulfitlösung erwärmt, bis ziemlich alles gelöst war, filtriert und in Eis gekühlt. Der ausgeschiedene Krystallbrei ging auf Zugabe von 1,5 g Cyankalium in 3 g Wasser alsbald in Lösung und das Cyanhydrin schied sich als Öl ab, welches beim Stehen in Eis und Reiben krystallinisch wurde. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Nach Lösen in Chloroform und Zusatz von Petroläther schied sich die Substanz allmählich in feinen Blättchen ab, welche leicht löslich sind und bei 70—71° schmelzen.

0,1610 g gaben 19,9 ccm N bei 19° und 761 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_3N_2$:		Gefunden:
N	14,58	14,47 %.

[1]) Ann. Chem. **401**, 10 (1913).

Bei der Umlagerung mit alkoholischem Ammoniak bildet sich kein Ammoniumsalz und die Flüssigkeit schied mit verdünnter Salzsäure nur ein dunkles Öl aus, welches nicht fest wurde. Ebenso wurden bei der Einwirkung des Umlagerungsgemisches auf o-Nitrophenylacetaldehyd nur harzige Substanzen erhalten.

o-Nitrophenylmilchsäure-amid.

In 10 g 75 prozent. Schwefelsäure wurde 1 g o-Nitrophenylmilchsäure-nitril eingetragen, welches nach mehrstündigem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln in Lösung ging. Nach 24 Stunden wurde unter Kühlung mit Wasser versetzt, worauf sich das Amid nach einiger Zeit ausschied. Die Substanz ist löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform. Aus Wasser wurden nadelförmige Aggregate vom Schmp. 195° erhalten.

0,1878 g gaben 0,3532 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1520 g „ 17,5 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
C	51,43	51,29 %
H	4,76	4,67 „
N	13,33	13,32 „ .

o-Nitro-phenylmilchsäure.

Das Amid wurde mit der fünffachen Menge Eisessig und $2^1/_2$ Tln. konzentrierter Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei alles mit bräunlicher Farbe in Lösung ging. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade schieden sich Krystalle ab; schließlich erstarrte die Masse und wurde weiter eingedunstet. Durch wiederholte Extraktion mit Äther wird die Nitrophenylmilchsäure gewonnen und nach dem Konzentrieren des Lösungsmittels durch Ligroin ausgeschieden. Aus heißem Wasser erhält man nahezu farblose Nadeln, welche bei 72° schmelzen und im allgemeinen leicht löslich sind.

0,1481 g gaben 8,1 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_5N$:		Gefunden:
N	6,63	6,41 % .

3-Oxy-hydrocarbostyril.

Die Nitrosäure wurde in wenig Wasser gelöst, etwas konzentrierte Salzsäure zugegeben und allmählich Zinkstaub ein-

getragen, wobei Erwärmung zu beobachten war. Es wurde noch einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und filtriert. Beim Abkühlen krystallisierte Oxyhydrocarbostyril aus, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 197° krystallisierte. Auch in den Löslichkeitsverhältnissen stimmte die Substanz mit den Literaturangaben überein.[1])

Versuche mit o-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd.[2]) Die Lösung von 1 g o-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd in 4 g Alkohol wurde unter Eiskühlung zur ammoniakalischen Cyanammonium gegeben, wobei allmählich Dunkelfärbung eintrat. Eine Bildung von Nitrososäure erfolgte nicht, sondern nur Verharzung. Die Versuche, Blausäure an den Aldehyd anzulagern, blieben erfolglos.

o-Nitrocinnamenyl-glykolsäurenitril (II) (Jürgens).

9 g o-Nitrozimtaldehyd wurden in wasserfreier Blausäure gelöst und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde filtriert und in einer Schale verdunstet. Der krystallinische Rückstand wird vorsichtig aus Chloroform und Ligroin umkrystallisiert und dann aus Benzol und Ligroin. Die Substanz ist leicht löslich und schmilzt bei 79°.

0,1404 g gaben 0,3022 g CO_2.
0,1294 g gaben 15,1 ccm N bei 16° und 766 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_2$:		Gefunden:
C	58,33	58,70 %
N	13,78	13,64 „ .

Mit alkoholischem Ammoniak erfolgt Blausäureabspaltung und Harzbildung, mit verdünnter Natronlauge glatte Rückbildung von o-Nitrozimtaldehyd.

2-Chlor-5-nitromandelsäure-nitril (Müller-Bardorff).

1,85 g 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd[3]) wurden in 8 g Eisessig gelöst und 1 g Cyankalium in 2 g Wasser zugesetzt. Nach 24 Stunden wurde das Cyanhydrin durch Wasser krystallinisch ausgeschieden. Es ist im allgemeinen leicht löslich und kry-

[1]) Ann. Chem. 219, 228 (1883).
[2]) Ber. 16, 2205 (1883).
[3]) Ann. Chem. 272, 153 (1893).

stallisiert aus Benzol in Schuppen vom Schmp. 124°. Wird die Substanz in die fünffache Menge alkoholischen Ammoniaks eingetragen, so erfolgt beim Umschütteln Lösung unter Dunkelfärbung und es scheidet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab in Menge von 25% des Nitrils. Die Substanz wurde mit Alkohol ausgekocht und aus viel Eisessig wiederholt umkrystallisiert, wobei feine, sternförmig gruppierte Nadeln erhalten wurden, welche bei 303° unter Schwärzung schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Säure und Alkali und wird von anderen organischen Lösungsmitteln kaum aufgenommen. Eine Molekulargewichtsbestimmung ließ sich nicht ausführen. Dem Stickstoffgehalt nach (im Mittel 15,4%) muß eine komplizierte Substanz vorliegen.

Zur Kenntnis der beiden Methylnaphtaline.

Erste Mitteilung.

Über α-Methylnaphtalinsulfonsäuren.

Von

K. Elbs und **Br. Christ.**[1])

(Eingegangen am 4. Mai 1923.)

Über die Sulfonierung des α-Methylnaphtalins liegen kurze Angaben von Fittig und Remsen[2]) und etwas ausführlichere von G. Wendt[3]) vor, die nur teilweise mit unseren Beobachtungen übereinstimmen; dies erklärt sich daraus, daß früher der Ausgangsstoff nur sehr schwierig in genügender Menge und Reinheit zu beschaffen war. Das von uns verwendete α-Methylnaphtalin zeigte den konstanten Siedepunkt 241° und sein Pikrat schmolz bei 141°.

1. 1-Methylnaphtalinsulfonsäure, $1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_3H$.

140 g 1-Methylnaphtalin und 250 g konzentrierte Schwefelsäure werden, zunächst unter Kühlung mit Wasser, geschüttelt, bis nach etwa 5—6 Stunden das Gemisch halbfest geworden ist. Dann löst man in Wasser, trennt im Scheidetrichter von unangegriffenem Kohlenwasserstoff, neutralisiert heiß mit Bariumcarbonat und seiht vom Bariumsulfat ab. Beim Erkalten krystallisiert reines methylnaphtalinsulfonsaures Barium reichlich aus. Die Mutterlauge wird mit der durch erschöpfendes Auskochen des Bariumsulfats erhaltenen Lösung vereinigt und liefert nach dem Eindampfen weitere Krystallisationen, von welchen die letzten nicht mehr einheitlich sind und durch

[1]) Br. Christ, Dissertation Gießen 1923.
[2]) Ann. Chem. **155**, 115 (1870).
[3]) Dies. Journ. [2] **46**, 317 (1892).

Fraktionierung neben dem Haupterzeugnis eine kleine Menge eines isomeren Bariumsalzes ergeben, das krystallwasserfrei ist und nur etwa $^1/_7$ der Löslichkeit des anderen Salzes zeigt; es wurde vorläufig nicht näher untersucht.

Die aus dem Bariumsalz erhaltene freie Sulfonsäure ist zerfließlich, äußerst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure, schwer löslich in solcher mittlerer Konzentration und besitzt die Formel $1\text{-}CH_3.C_{10}H_6\text{-}4\text{-}SO_3H$, wie zu erwarten war und durch Überführung in das bekannte[1]) 1-Methyl-4-naphtol bewiesen wird.

1,4-Methylnaphtalinsulfonsaures Barium,
$(1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_3)_2Ba.H_2O$.

Nach dem oben angegebenen Verfahren wird dieses Salz in sehr guter Ausbeute erhalten; es krystallisiert in farblosen Blättern mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 130—135° vollständig entweicht. 1 Teil des wasserfreien Salzes löst sich in etwa 90 Teilen Wasser bei Zimmerwärme, in der Hitze weit leichter.

0,3776 g krystallisiertes Ba-Salz verlieren bei 135° 0,0112 g H_2O = 2,96% H_2O.

0,6916 g wasserfreies Ba-Salz liefern 0,2764 g $BaSO_4$ = 23,52% Ba.

Berechnet für $(C_{11}H_9O_3S)_2Ba.H_2O$: 3,01% H_2O; 23,70% Ba.

1,4-Methylnaphtalinsulfonsaures Kupfer,
$(1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_3)_2Cu.4H_2O$.

Die durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Kupfervitriol erhaltene wäßrige Lösung liefert das Kupfersalz als kleine, blaßgrüne Krystalle, die bei 135° ihr Krystallwasser völlig abgeben. 1 Teil wasserfreies Salz löst sich bei Zimmerwärme in 46 Teilen Wasser, in der Wärme viel leichter.

1,2708 g krystall. Kupfersalz verlieren bei 135° 0,1510 g H_2O = 11,88% H_2O.

0,5692 g wasserfreies Salz liefern 0,0893 g CuO, entspr. 12,56% Cu.

Berechnet für $(C_{11}H_9O_3S)_2Cu.4H_2O$: 12,46% H_2O; 12,53% Cu.

Kalium- und Natriumsalz der Sulfonsäure bieten nichts Charakteristisches.

---

[1]) Lesser, Ann. Chem. 402, 25 (1914).

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat unter sehr verschiedenen Bedingungen wurde versucht, die Methylgruppe der 1,4-Methylnaphtalinsulfonsäure in die Carboxylgruppe zu verwandeln, aber ohne Erfolg. Stets geht die Oxydation schon sehr weit, wenn ein großer Teil der Sulfonsäure noch unangegriffen ist, und wenn man mit dem Zusatz von Permanganat auf dem Wasserbade fortfährt, bis die Rotfärbung einige Zeit bestehen bleibt, wird etwa die $3^1/_2$ fache der berechneten Menge verbraucht, ein großer Teil der Sulfonsäure verbrannt und aus der Lösung in schlechter Ausbeute eine braune Schmiere erhalten, die eine Verarbeitung nicht lohnt. Daß die Oxydation von Methylgruppen, die als Seitenketten am Naphtalinkern lagern, zu Carboxyl Schwierigkeiten bereitet, ist auch anderweitig schon beobachtet; beispielsweise ist R. Weissgerber und O. Kruber[1]) die Oxydation ihres Dimethylnaphtalins zu Naphtalindicarbonsäure auf den üblichen Wegen nicht gelungen, sondern erst durch Verwendung von Kaliumferricyanid und verdünnter Salpetersäure.

2. 1,4-Methylnaphtalinsulfochlorid,

$1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_2Cl$.

In einen Rundkolben, der 90 g Phosphorpentachlorid enthält, trägt man unter Umrühren allmählich 100 g staubtrockenes methylnaphtalinsulfonsaures Natrium ein; die sich bald verflüssigende Masse wird schließlich noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten unter kräftigem Umrühren in Eiswasser eingegossen. Nach etwa einer halben Stunde erhält man so das Sulfochlorid körnig krystallin und genügend rein für weitere Verarbeitung in einer Ausbeute von 90—95% auf Natriumsalz berechnet. In kleinen, farblosen, bei 81° schmelzenden Krystallen gewinnt man das Chlorid, wenn man seine Lösung in siedendem Äther mit Eis abkühlt oder die Lösung in Benzol mit vier Raumteilen Petroläther versetzt.

Die Chlorbestimmung im Einschmelzrohr ergab aus 0,0988 g Sulfochlorid 0,0587 g AgCl, entsprechend 14,70% Cl.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2Cl_5$: 14,74% Cl.

[1]) Ber. 52, 350 (1919).

3. 1,4-Methylsulfonamid,
$1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_2NH_2$.

Beim Erwärmen mit verdünntem, wäßrigem oder besser alkoholischem Ammoniak im Überschuß entsteht in guter Ausbeute aus dem Sulfonchlorid das Sulfonamid. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 174°.

0,1356 g Amid gaben 7,4 ccm N bei 18° und 745 mm = 6,27% N.
Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2NS$: 6,34% N.

4. 1,4-Methylnaphtalinsulfonhydrazid,
$1,4\text{-}CH_5.C_{10}H_6.SO_2NHNH_2$.

In Anlehnung an eine von Curtius und Lorenzen[1]) gegebene Vorschrift werden 5 g Sulfonchlorid in 100 ccm Alkohol nötigenfalls unter Erwärmen gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 3 g Hydrazinhydrat in wenig Alkohol gut gemischt. Wird nach einstündigem Stehen in kaltes Wasser eingegossen, so scheidet sich das Hydrazid als weiße Flocken in fast quantitativer Ausbeute ab und wird durch möglichst rasches Lösen in heißem Alkohol und sofortiges Abkühlen rein erhalten in farblosen Nadeln, die bei 124—125° unter Zersetzung und starker Gasentwicklung schmelzen. Das Hydrazid wird durch Kochen mit Wasser bald zersetzt und reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen.

0,2870 g gaben 29,1 ccm N bei 15° und 745 mm, entspr. 11,70% N.
Berechnet für $C_{11}H_2O_2N_2S$: 11,86% N.

Wesentlich beständiger als das Hydrazid ist sein Acetylderivat $CH_3C_{10}H_6SO_2NHNHCOCH_3$; wenn man 4 g Hydrazid mit 2 g Essigsäureanhydrid übergießt, so tritt augenblicklich Lösung ein und kurz darauf erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, bei 220—222° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzend.

0,2244 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 745 mm, entspr. 10,18% N.
Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3N_2S$: 10,07% N.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 160 (1898).

5. 1,4-Methylnaphtalinsulfanilid,

$1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_2NHC_6H_5$.

Eine heiße Lösung von 5 g Sulfonchlorid in Alkohol wird mit 4 g Anilin, in wenig Alkohol gelöst, versetzt und nach halbstündigem Kochen am Rückflußkühler erkalten gelassen. Das durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausgefällte Anilid erhält man durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure rein in farblosen, bei 158° schmelzenden Blättchen. Ausbeute quantitativ.

0,2280 g gaben 9,2 ccm N bei 18° und 745 mm, entspr. 4,64% N.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2NS$: 4,71% N.

6. 1,4-Methylnaphtalinsulfonsäuremethylester,

$1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_3CH_3$.

Versetzt man eine Lösung von Sulfonchlorid in Methylalkohol nach mehrtägigem Stehen langsam mit Wasser, so scheidet sich der Methylester in quantitativer Ausbeute rein und krystallin aus. Der nämliche Ester entsteht, wenn man 8 g methylnaphtalinsulfonsaures Natrium mit einer Lösung von 4 ccm Dimethylsulfat in 10 ccm Benzol während einer Stunde kocht. Der Methylester ist leicht löslich in Methylalkohol, Sprit, Eisessig und Benzol und krystallisiert aus Essigsäure in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 107°.

0,1162 g gaben 0,1166 g $BaSO_4$, entsprechend 13,78% S.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3S$: 13,57% S.

7. 1,4-Methylnaphtalinsulfonsäureäthylester,

$1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_3C_2H_5$.

Ebenso glatt wie mit Methylalkohol setzt sich das Sulfonchlorid auch mit Äthylalkohol um. Der Äthylester krystallisiert aus Alkohol in farblosen, feinen, bei 98° schmelzenden Nadeln; Löslichkeitsverhältnisse annähernd die nämlichen wie beim Methylester.

0,1344 g gaben 0,1272 g $BaSO_4$, entsprechend 13,00% S.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3S$: 12,81% S.

8. 1,4-Methylnaphtalinsulfinsäure,
$1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SO_2H$.

In 100 ccm Wasser trägt man 5 g Zinkstaub ein, erhitzt zum Sieden und gibt allmählich 5 g Sulfonchlorid zu, wobei unter lebhafter Reaktion sich rasch sulfinsaures Zink bildet und als grauer Schlamm abfiltriert werden kann. Den mit Wasser ausgewaschenen Filterinhalt kocht man mit Sodalösung aus und fällt aus dem Filtrat des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure die freie Sulfinsäure aus, die durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in sehr guter Ausbeute rein erhalten wird. Lange, farblose, bei 114—115° schmelzende Nadeln, die sich schon beim Schmelzen bräunen und, einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, vollständig verkohlen; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. Die anfangs tiefviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure verfärbt sich bald in ein schmutziges Grün.

0,0806 g gaben 0,0906 g $BaSO_4$, entsprechend 15,44% S.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2S$: 15,55% S.

1,4-Methylnaphtalinsulfinsaures Natrium, erhalten durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge, krystallisiert aus Wasser mit 3 Mol. Krystallwasser in farblosen Blättchen, die schon bei mäßigem Erwärmen wasserfrei werden.

0,2528 g gaben 0,0480 g H_2O; 0,0640 g Na_2SO_4 entsprechen 18,99% H_2O; 10,12% Na.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2SNa.3H_2O$: 19,15% H_2O; 10,09% Na.

1,4-Methylnaphtalinsulfinsaures Kupfer wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Kupfervitriol als hellgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag ausgefällt.

0,1788 g gaben 0,0302 g CuO, entsprechend 13,49% Cu.

Berechnet für $(C_{11}H_9O_2S)_2Cu$: 13,43% Cu.

9. 1,4-Methylnaphtalinsulfhydrat,
$1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.SH$.

Kocht man 10 g Sulfonchlorid mit 20 g Eisenspänen, 40 ccm Wasser und 60 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden am Rückflußkühler, treibt das entstandene Mercaptan mit Wasserdampf über, nimmt in Äther auf, trocknet mit ent-

wässertem Glaubersalz, destilliert den Äther ab und unterwirft den Rückstand der fraktionierten Destillation bei 25 mm Druck, so destilliert zwischen 168° und 178° ein gelbliches Öl, das 1,4-Methylnaphtalinsulfhydrat in nicht ganz reinem Zustande. Seine alkoholische Lösung gibt mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung einen lockeren, gelben Niederschlag des Bleimercaptids.

0,0550 g gaben 0,0298 g $PbSO_4$, entsprechend 37,02% Pb.

Berechnet für $(C_{11}H_9S)_2Pb$: 37,45% Pb.

Auf gleiche Weise erhält man mit Quecksilberchlorid das Quecksilbermercaptid als blaßgelben Niederschlag.

10. 1,1′-Dimethyldinaphtyl-4,4′-disulfid, $CH_3.C_{10}H_6S.CC_{10}H_6.CH_3$.

Läßt man eine Lösung von 5 g Mercaptan in 30 ccm alkoholischem Ammoniak 2 Tage an der Luft stehen und krystallisiert das ausgefallene Disulfid aus Essigsäure, so erhält man es in guter Ausbeute analysenrein; fast farblose, bei 114° schmelzende Kryställchen.

0,1152 g gaben 0,1557 g $BaSO_4$, entsprechend 18,56% S.

Berechnet für $C_{22}H_{18}S_2$: 18,52%.

11. 1,4-Methylnaphtol, $1,4\text{-}CH_3.C_{10}H_6.OH$.

Man schmilzt in einem Eisentiegel 50 g Ätzkali mit 10 ccm Wasser, trägt 10 g methylnaphtalinsulfonsaures Natrium ein und hält unter stetigem Umrühren bei möglichst niederer Temperatur so lange im Schmelzen, bis das Schäumen aufhört und das Methylnaphtolkalium sich auf dem geschmolzenen Kali als zähflüssige Masse abgeschieden hat. Dann löst man nach dem Erkalten in Wasser, säuert vorsichtig an, schüttelt mit Äther aus, behandelt mit Tierkohle, treibt den Äther ab und destilliert den meist öligen Rückstand im Vakuum. Unter 25 mm Druck geht das Methylnaphtol zwischen 177° und 179° über und erstarrt in der Vorlage sofort; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther–Toluol-Gemisch schmelzen die Krystalle bei 84° und stimmen auch in den übrigen an-

gegebenen Eigenschaften mit dem von Lesser[1]) aus 1,4-Aminomethylnaphtalin, 1,4-$CH_3.C_{10}H_6.NH_2$, erhaltenen 1,4-Methylnaphtol überein. Die Ausbeute beträgt 30—40 % der berechneten Menge.

Benzoesäure-1,4-methylnaphtolester, erhalten durch Schütteln von Methylnaphtol mit Benzoylchlorid und Natronlauge und Umkrystallisieren aus verdünntem Sprit schmilzt in Übereinstimmung mit der Angabe von Lesser[1]) bei 81—82°.

Chemisches Univ.-Labor. Gießen, im April 1923.

---

[1]) Ann. Chem. **402**, 25 (1914).

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der 2. Universität Moskau.

Die Xanthogenatmethode in der Fenchon- und Isofenchonreihe.

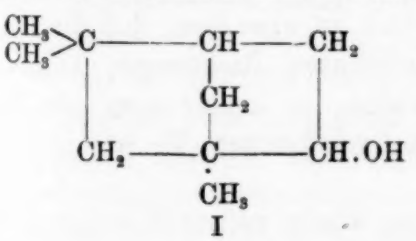
Von

S. Nametkin.

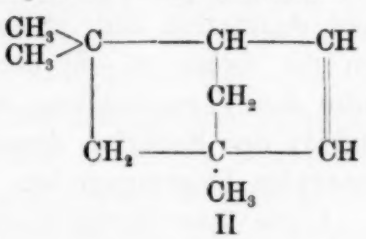
(Eingegangen am 7. Mai 1923.)

Die Anwendung der Xanthogenatmethode von L. Tschugaeff (†) in der Fenchon- und Isofenchonreihe ist von großem Interesse wie für die Klarlegung der Strukturbeziehungen zwischen diesen Ketonen, so auch für die Charakteristik der Methode selbst und deren Richtungen, in welchen die Dehydratation der alicyclischen Alkohole ohne Isomerisation des anfänglichen Systems stattfindet.

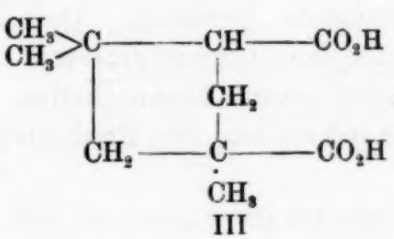
Nehmen wir für Fenchon und Isofenchon die Formeln von Semmler an, so ist leicht zu sehen, daß die Abspaltung von Wasser in normal errechneter Lage (1—2) nur für den Isofenchylalkohol (I) möglich ist. Es wäre in diesem Falle der Kohlenwasserstoff (II) — einem Analog des durch Dehydratation des Borneols erhaltenen Bornylens — zu erwarten.



I



II



III

Diese Voraussetzung wurde experimentell vollständig bestätigt. Der Kohlenwasserstoff — Fenchylen —, welcher bei der Zersetzung der Isofenchylxanthogenate erhalten wird, gibt bei Oxydation mit Permanganat die Fenchocamphersäure (III) mit Ausbeute von 77% der Theorie, was völlig die Struktur des neuen bicyclischen Terpens definiert.

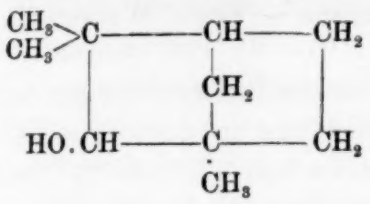
Es bleibt aber die Frage, ob Fenchylen ein individueller Körper ist. Die Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften, besonders des optischen Drehungsvermögens der einzelnen Präparate dieses Kohlenwasserstoffes, gibt eine unbefriedigende Antwort auf die gestellte Frage. Zur selben Schlußfolgerung kommt man auf Grund der Analogie mit der Dehydratation des Borneols nach der Xanthogenatmethode. Nach den Erfahrungen von L. Tschugaeff und Budrick[1]) bildet sich bei dieser Reaktion außer dem Hauptprodukte der Reaktion — Bornylen — auch ein tricyclischer Kohlenwasserstoff, Cyclen. Deshalb muß man annehmen, daß unter analogen Verhältnissen die Hydratation des Isofenchylalkohols nicht nur in der Richtung 1—2 mit der Bildung des Fenchylens, sondern auch in der Richtung 1—3 mit der Bildung des tricyclischen Kohlenwasserstoffes — Fenchocyclen (V) — verläuft. Also ist dieser Reaktionsverlauf (1—3) allgemein bei der Dehydratation der bicyclischen Alkohole und begleitet wahrscheinlich immer den Hauptreaktionsprozeß (1—2).

Ganz anders verläuft die Dehydratation des Fenchylalkohols (IV). Wie aus seiner Strukturformel zu ersehen ist, kann die Abspaltung des Wassers in der Stellung 1—2 hier nicht stattfinden und ist natürlich zu erwarten, daß die Reaktion die zweite (1—3) der erwähnten Richtungen annimmt. Sollte die Voraussetzung eintreffen, so erhält man als Endprodukt der Reaktion dasselbe Cyclofenchen (V), welches dem Fenchylen beigemengt ist.

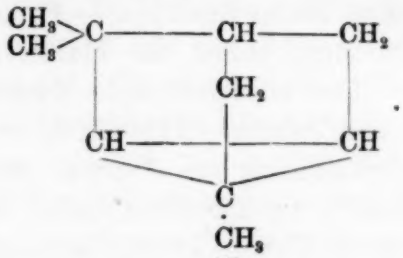
Diese theoretische Annahme wurde vollständig durch vorgenommene Experimente bestätigt. Das Hauptprodukt der Zerlegung des Fenchylxanthogensäureesters ist in der Tat das Cyclofenchen, welches seinen Eigenschaften nach identisch ist mit dem von O. Aschan aus den Produkten der Chlorwasser-

[1]) Ann. Chem. 388, 280 (1912).

stoffabspaltung von niedrigen flüssigen Fraktionen des rohen Pinenchlorhydrats erhaltenen Cyclofenchen.[1])

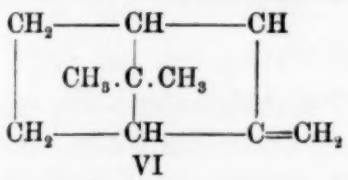


IV

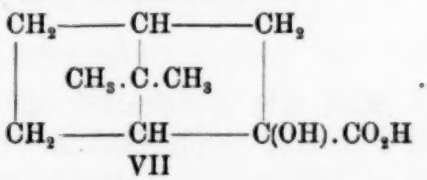


V

Aber das Cyclofenchen ist nicht das einzige Produkt der Dehydratation des Fenchylalkohols. Bei Behandlung mit Permanganat oxydiert sich ein beträchtlicher Teil des rohen, nach der Xanthogenatmethode hergestellten Fenchens, der sich also im Gegenteil zum Cyclofenchen wie eine ungesättigte Verbindung verhält. Unter den Produkten dieser Oxydation konnte die D,l-Oxyfenchensäure (VII) nachgewiesen werden, die nach O. Wallach ein charakteristisches Produkt der Oxydation des D,l-Fenchens ist (VI). Diese Umwandlung gibt den Beweis, daß das rohe Xanthogenatfenchen D,l-Fenchen enthält.



VI



VII

Somit ist festgestellt, daß bei der Zerlegung der Fenchylxanthogensäureester außer dem normalen Produkte der Reaktion, Cyclofenchen, auch ein Produkt der weitgehenden Isomerisation des anfänglichen Systems — D,l-Fenchen — erhalten wird. Bei dem sonst so glatten Verlauf der Xanthogenatmethode wäre dieses Resultat nur verständlich, wenn die Reaktion bei besonders hoher Temperatur durchgeführt werden müßte. Doch trifft das im vorliegenden Falle nicht zu; die Reaktionstemperatur ist nicht höher als bei allen übrigen Xanthogenaten, z. B. bei Bornyl- oder Isofenchylxanthogensäureestern.

Alles dieses führt zu der Annahme, daß die Ursache der Isomerisation bei der Zerlegung des Fenchylxanthogensäure-

[1]) Ann. Chem. 387, 34 (1912).

esters entweder in der eigentümlichen Struktur des Fenchylalkohols oder in den Eigenschaften des einzig-normalen Produktes dieser Reaktion — Cyclofenchen — liegt. Weitere Untersuchungen sollen das klarstellen.

Das experimentelle Material dieser Untersuchungen wurde in den Jahren 1916—1920 erhalten und in denselben Jahren hauptsächlich im Journal der russischen phys.-chem. Gesellschaft[1]) veröffentlicht, aber zu meinem Bedauern ist es bis jetzt im Chem. Zentralblatt noch nicht referiert. Im Jahre 1918 erschien die Mitteilung von W. Qvist[2]), welche einige von uns schon erhaltene Resultate völlig bestätigt.

Da sogar diesem Autor ein beträchtlicher Teil unserer Arbeit — dank den herrschenden Umständen — unbekannt blieb, scheint es mir erwünscht, sie weiteren chemischen Kreisen zugänglich zu machen.

Experimenteller Teil.

Die Xanthogenatmethode in der Fenchonreihe.

Mitbearbeitet von Frl. **A. Seliwanoff.**

Fenchylalkohol.

Man gibt gewöhnlich für den Fenchylalkohol, den man aus Fenchon durch Natrium reduziert, den Schmp. 45°. Doch ist es bekannt, daß dieser Alkohol immer eine ölige Beimengung, wahrscheinlich ein Stereoisomeres des gewöhnlichen Fenchylalkohols, enthält. Dieses Öl haftet sogar dem aus dem Phtalsäureester regenerierten Alkohol an.[3]) Es gelang uns, Fenchylalkohol frei von diesem Begleiter zu erhalten.

Zur Darstellung des D,l-Fenchens wurde der rohe Fenchylalkohol mittels Phtalsäure dehydratisiert. Nach Abdestillieren des Kohlenwasserstoffes hinterbleibt eine beträchtliche Menge

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 450 (1916); **49**, 417 (1917); **51**, 152 (1920).

[2]) Ann. Chem. **417**, 278 (1918). Infolge der Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung der ausländischen Literatur in Rußland verbunden ist, bekam ich das Original dieser Arbeit erst in allerletzter Zeit zu sehen.

[3]) Vgl. Bertram u. Helle, dies. Journ. [2] **61**, 295 (1900).

einer höhersiedenden Fraktion, die teilweise krystallisiert. Sie wird einer besonderen Behandlung unterworfen.

Erhitzt man die Fraktion vom Siedep. 194—199° mit Phtalsäureanhydrid bis 170°, so scheidet sich der saure Phtalsäureester als krystallinische Masse aus, die aber mit Öl durchsetzt ist. Dieses Öl ist, wie die Untersuchung zeigte, ursprünglich unreduziertes Keton–Fenchon. Daher wurde der saure Phtalsäureester in das Natriumsalz übergeführt und das zurückbleibende Fenchon mit Äther aufgenommen. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Phtalsäurederivat schmilzt bei 146,5° und dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha]_D = +23{,}23°$ (p = 9,11 %).

Die Verseifung mit alkoholischem Kali liefert einen ölfreien Fenchylalkohol mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 200—200,5° (750 mm), Schmp. 49°.

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (p = 10,07 %): $\alpha = -0{,}90$ (l = 1 dcm); $[\alpha]_D = -10{,}9°$.

0,1360 g gaben 0,3878 g CO_2 und 0,1428 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}OH$:		Gefunden:
C	77,87	77,77 %
H	11,76	11,75 „ .

Der so gewonnene Alkohol ist gewöhnlicher, nur sehr reiner Fenchylalkohol; denn nach dem Mischen mit Fenchylalkohol vom Schmp. 45° schmilzt er bei 45—48°. Seiner sterischen Konfiguration nach entspricht er dem Borneol, wie es aus seiner Stabilität gegen die dehydratisierende Wirkung der Phtalsäure folgt.

Das andere, dem Isoborneol entsprechende Stereoisomere des Fenchylalkohols ist wahrscheinlich flüssig und kann, dank seiner leichten Wasserabspaltung, in unserem krystallinischen Fenchylalkohol mit dem noch nie beobachteten Schmp. 49° nicht enthalten sein.

Cyclofenchen.

Der Fenchylxanthogensäureäthylester wurde in üblicher Weise aus gut abgepreßtem Fenchylalkohol (Schmp. 45°) erhalten. Er stellt eine dem Methylester[1]) ähnliche gelbe Flüssig-

[1]) Vgl. L. Tschugaeff, Chem.-Ztg. 24, 542 (1900); Schimmel & Co., B. 1900, I, 55.

keit dar, die beim Destillieren im Vakuum geringe Zersetzung erleidet. Erwärmt man ihn in einem Kolben in einem Bade von Woodschem Metall, so beginnt bei 150° die Reaktion, die sich hauptsächlich bei 170° (Thermometer im Bade) vollzieht. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur bis 230° gesteigert. Nach geeigneter Reinigung erhielt man 18 g Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 145—149° (hauptsächlich 146—148°) bei 747 mm.
$d_4^{20} = 0{,}8636$; $n_{20} = 1{,}4579$.

Mol.-Refr.	Ber. für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
	43,56	42,96.

Optisches Drehungsvermögen:
$\alpha = -10{,}62°$ (l = 1 dcm); $[\alpha]_D = -12{,}3°$.

Da der Kohlenwasserstoff offenbar uneinheitlich war, wurde er bei Zimmertemperatur der fraktionierten Oxydation mittels $1^1/_2$ prozent. Permanganatlösung unterworfen. Da das Permanganat sich sogar nach dreitägigem Schütteln nicht entfärbt, wurde der Überschuß mit Manganchlorür entfernt und der nicht in Reaktion getretene Kohlenwasserstoff mit Dampf abgetrieben. Man erhielt so 8 g Kohlenwasserstoff mit einer sauerstoffhaltigen Beimengung. Nach drei Destillationen über Natrium hinterblieben nur 4 g eines Kohlenwasserstoffes, der durch den Geruch von manchen bicyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Fenchan, Isobornylan usw., nicht zu unterscheiden ist. Seine physikalischen Eigenschaften:

Sdp. 143—143,5° (747,5 mm); $d_4^{20} = 0{,}8609$; $n_D^{20} = 1{,}4532$.

Mol.-Refr.	Ber. für $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:
⌜	43,56	42,74.
△[1])	42,53	

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (p = 10,6%):
$\alpha = -0{,}15°$ (l = 1 dcm); $[\alpha]_D = -1{,}77°$.

0,2011 g gaben 0,6512 g CO_2 und 0,2133 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:
C	88,23	88,31 %
H	11,76	11,87 „

[1]) Inkrement für den Dreiring ist hier +0,70.

Zum Vergleich seien die Konstanten des Präparates von Cyclofenchen, das von J. Östling im Laboratorium von O. Aschan erhalten wurde, angeführt:[1])

Sdp. 143,6—143,9° (750 mm).

$d_4^{20,4} = 0{,}8589$; $n_D = 1{,}45133$. Mol.-Refr. = 42,69.

Die Übereinstimmung der physikalischen Konstanten zweier Präparate, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien und durch verschiedene Methoden erhalten waren, scheint uns ganz hinreichend zu sein. Die physikalischen Eigenschaften des Cyclofenchens sind auch denjenigen des niedrigsiedenden, noch im Jahre 1900 von Kondakoff und Lutschinin entdeckten Fenchens sehr ähnlich.[2])

Hydratation des Cyclofenchens.

Durch Versuche von O. Aschan wurde bewiesen, daß das Cyclofenchen (β-Pinolen) beim Hydratisieren nach Bertram und Walbaum zwei Alkohole — Fenchyl- und Isofenchylalkohol — liefert.

Das nach der Xanthogenatmethode bereitete Cyclofenchen zeigt bei derselben Reaktion ein ganz analoges Verhalten.

3 g gereinigtes, nach der Xanthogenatmethode hergestelltes Cyclofenchen und 10,4 g eines Gemisches von Eisessig (10 g) und 50 prozent. Schwefelsäure (0,4 g) wurden auf dem Wasserbade bis 60° unter Schütteln erhitzt. Ungefähr nach einer Stunde war der ganze Kohlenwasserstoff gelöst. Das Gemisch wurde noch eine Stunde erwärmt, in viel Wasser gegossen und der in theoretischer Ausbeute ausgeschiedene Ester abgetrennt. Er siedet bei 90—95° bei 15 mm Druck. Mit alkoholischem Alkali verseift, gibt der Ester ein Gemisch von Alkoholen (3 g), das ohne weiteres bei Zimmertemperatur mit 4 prozent. alkalischem Permanganat (300 ccm) behandelt wurde. Nach sechsstündigem Schütteln wurde der Überschuß von Permanganat entfernt und der nicht in Reaktion getretene ölige Rückstand mit Wasserdampf abgetrieben.

---

[1]) Ann. Chem. **387**, 35 (1912).
[2]) Dies. Journ. [2] **62**, 1 (1900); **75**, 540 (1907).

Die wäßrige Lösung gab nach Entfernung des Manganperoxyds, Einengen auf dem Wasserbade und Ansäuern mit Schwefelsäure ungefähr 1 g krystallinischer Säure, die nach Umkrystallisierem aus heißem Wasser bei 159—160° schmolz. Die reine cis-Fenchocamphersäure schmizt bei derselben Temperatur[1]) und das Gemisch der beiden Säuren zeigt keine Depression. Die Säure wurde mit Alkali titriert.

Zur Neutralisation brauchten:

0,1206 g Säure 12,06 ccm 0,1/n-NaOH.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$: 12,2 ccm.

Damit ist also festgestellt, daß ein Bestandteil der bei Hydratation des nach der Xanthogenatmethode hergestellten Cyclofenchens entstehenden Alkohole beim Oxydieren die cis-Fenchocamphersäure liefert. Die gleiche Säure entsteht beim Oxydieren des Isofenchylalkohols, welch letzterer nach O. Aschan bei Hydratation des Cyclofenchens gebildet wird.

Der ölige, durch Permanganat nicht veränderte und mit Wasserdampf abgetriebene Rückstand siedet bei 193—199°. Um es von vielleicht beigemengtem Isofenchon zu befreien, wurde dieses Produkt mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) behandelt und erwärmt; dabei trat stürmische Reaktion ein, und fast die ganze Menge oxydierte sich; es hinterblieben nur 0,1 g Öl mit charakteristischem Fenchongeruch. Mangel an Material verhinderte die Feststellung seiner Struktur.

Ungesättigter Kohlenwasserstoff: D,l-Fenchen.

Wie schon oben gezeigt wurde, wird ein beträchtlicher Teil des nach der Xanthogenatmethode hergestellten Fenchens beim Behandeln mit Permanganat oxydiert. Derjenige Teil des Oxydationsproduktes, welcher in wäßrig-alkalischer Lösung enthalten ist, scheidet sich beim Einengen als schwer lösliches K-Salz aus. Die Säure selbst ist in Wasser ebenso schwer löslich. Die Ausbeute belief sich auf 0,6 g. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet sie glänzende Blättchen vom

[1]) Vgl. S. Nametkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 47, 1600 (1915); Sandelin, Ann. Chem. 396, 288 (1913).

Schmelzpunkt 154—155°. D,l-Oxyfenchensäure schmilzt nach O. Wallach bei 152—153°.

Optisches Drehungsvermögen in ätherischer Lösung (p = 1,31%): $\alpha = -0{,}35$; $[\alpha]_D = -37{,}42$.[1])

Titration: 0,1192 g Säure, 0,1/n-NaOH.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:	Gefunden:
6,7 ccm	6,6 ccm.

0,1163 g gaben 0,2785 g CO_2 und 0,0930 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	65,22	65,31 %
H	8,70	8,95 „ .

Trotz des kleinen Unterschiedes im Schmelzpunkte und im Drehungsvermögen ist diese Säure mit der D,l-Oxyfenchensäure von O. Wallach identisch. Da sie nur aus D,l-Fenchen entstehen kann, ist damit die Anwesenheit des letzteren im rohen, nach der Xanthogenatmethode hergegestellten Fenchen vollständig bewiesen.

Die Xanthogenatmethode in der Isofenchonreihe.

Mitbearbeitet von Frl. **A. Ruschentzeff.**

Isofenchylalkohol und einige Isofenchylxanthogensäurederivate.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Isofenchylalkohols diente uns das D,l-Fenchen, welches teils nach O. Wallach[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchylamin, teils durch unmittelbare Abspaltung von Wasser aus Fenchylalkohol mittels Phtalsäure erhalten wurde. Durch Hydratation des D,l-Fenchens nach Bertram und Helle[3]) wurde Isofenchylalkohol erhalten. Der rohe Isofenchylalkohol schmilzt in weiten Grenzen (42—52°) und die aus demselben gewonnenen Xanthogensäuremethyl- und -äthylester wie auch

---

[1]) In demselben Lösungsmittel (p = 7,19%) fand O. Wallach für diese Säure $[\alpha]_D = -56{,}75$. Ann. Chem. **302**, 378 (1898).

[2]) Ann. Chem. **362**, 192 (1908).

[3]) Dies. Journ. [2] **61**, 303 (1900).

das Amid bleiben flüssig und erstarren weder bei langem Stehen, noch beim Abkühlen.

Bei Wiederholung des Versuches gelang es uns, durch sorgfältige Reinigung der Zwischenprodukte den Isofenchylalkohol mit einem höheren Schmelzpunkt (56—61°) zu erhalten. Die aus solchem Alkohol dargestellten Xanthogensäureester sind jedoch flüssig; das Xanthogenamid aber, welches aus den Estern durch 10% alkoholischem Ammoniak erhalten werden kann, erstarrt schon teilweise. Nach Abtrennung des öligen Anteils wurde das Xanthogensäureamid dreimal aus Petroleumäther umkrystallisiert und bildete schließlich zu büscheligen Drusen vereinigte farblose Nadeln vom Schmp. 69—70°.

Optisches Drehungsvermögen in Alkohollösung (p = 7,78%):

$$\alpha = -2{,}39;\ [\alpha]_D = -37{,}77.$$

Bestimmung des Schwefels nach Carius:

0,1689 g gaben 0,1903 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{11}H_{19}OSN$:		Gefunden:
S	15,02	15,44%.

Bei der Verseifung eines Teils des Xanthogensäureamids mittels alkoholischem Alkali bildet sich der Isofenchylalkohol zurück. Nach vollständiger Reinigung durch Destillation mit Dampf enthielt der Isofenchylalkohol keine Spur von Öl; er schmolz nach einmaliger Sublimation bei 60,5—61°.

Optisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (p = 8,01%):

$$\alpha = -1{,}74;\ [\alpha]_D = -27{,}04.$$

Somit unterscheidet sich der aus Xanthogensäureamid gewonnene Isofenchylalkohol bezüglich seiner Konstanten nicht von dem von Bertram und Helle dargestellten Produkt.

Fenchylen.

Fenchylen wurde von uns mit drei geringen Variationen der Xanthogenatmethode bereitet:

1. Aus dem Methylester der Isofenchylxanthogensäure.
2. Aus dem festen Amid derselben Säure.
3. Aus flüssigem Isofenchylxanthogensäureamid, das wahrscheinlich eine Beimengung von Ester enthält. Alle diese

Xanthogenate des Isofenchylalkohols beginnen sich schon bei 160° zu zersetzen, die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes bildet sich bei 170—175° und bei 180° ist die Zersetzung bereits beendet. Nur bei der Zersetzung des Methylisofenchylxanthogensäureesters ist zu bemerken, daß ein Teil (ungefähr $^1/_3$) des anfänglichen Produktes hartnäckig dieser Temperatur widersteht und sich sogar bei 230° nicht zersetzt. Dieser Teil wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Die überdestillierte Flüssigkeit wurde sorgfältig gereinigt und einige Male über Natrium destilliert. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist ziemlich leicht flüchtig und hat zwar einen schwachen, aber den für Fenchen charakteristischen Geruch.

0,09165 g gaben 0,2958 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:
C	88,23	88,03 %
H	11,76	11,92 „ .

Die Konstanten des Fenchylens von den verschiedenen Darstellungen sind in der nachstehenden Tabelle zum Vergleich angeführt:

	Aus Ester	Aus festem Amid	Aus flüssigem Amid
Siedepunkt . .	139—140° (760 mm)	140—141° (740 mm)	140,5—141,5° (740 mm)
d_4^{20}	0,8381	0,8397	0,8398
n_{20}	1,4494	1,4502	1,4505
Mol.-Refr. . . .	43,51	43,53	43,53
$[\alpha]_D$ . . . . . in alkohol. Lös.	−68,76° (p = 9,2 %)	−57,28° (p = 6,5 %)	−50,98° (p = 7,3 %)

Die physikalischen Eigenschaften des Fenchylens sind äußerst bemerkenswert. Vor allem hat es die allerniedrigste Siedetemperatur von allen Terpenen der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. In dieser Hinsicht nähert es sich dem Cyclofenchen und auch dem niedrig siedenden Fenchen, welches Kondakoff und Lutschinin[1]) durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Halogenderivaten des Fenchens erhielten. Aber

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 1 (1900).

auch von oben genannten Kohlenwasserstoffen unterscheidet sich das Fenchylen durch ein außerordentlich niedriges spezifisches Gewicht und seinen Brechungsindex. Diese Zusammenstellung zeigt, wie groß im Vergleich mit allen anderen Bindungsarten zweier Kohlenstoffatome des bicyclischen Systems der Einfluß der cyclischen Doppelbindung auf die Erniedrigung des Siedepunktes, des spezifischen Gewichts und des Brechungsindexes ist.

Es sei noch bemerkt, daß das Fenchylen eine normale Molekularrefraktion besitzt (ber. für $C_{10}H_{16}$ M.-R. = 43,56), da die semicyclischen Terpene, wie zahlreiche Bestimmungen beim Camphen und D,l-Fenchen[1]) zeigen, einen Inkrement + 0,5 haben. Ungefähr die gleiche Exaltation haben die von O. Wallach[2]) synthesierten einfachen semicyclischen Terpene.

Der Unterschied in den Eigenschaften der einzelnen von uns erhaltenen Präparate von Fenchylen ist nicht groß, jedoch sind diese drei Kohlenwasserstoffe nicht identisch, besonders wenn man das erste und dritte Präparat vergleicht, bei denen der Unterschied im optischen Drehungsvermögen 18° erreicht. Die nächstliegende Erklärung dieses Unterschiedes ist die teilweise Racemisation des Kohlenwasserstoffes bei seiner Darstellung aus dem Amid. Da aber alle drei Präparate des Fenchylens unter gleichen Bedingungen erhalten wurden und da weiter die Erniedrigung des Drehungsvermögens parallel mit der Erhöhung der Siedetemperatur, des spezifischen Gewichtes und des Brechungsexponenten geht, zwingt das alles zur Annahme, daß unser Fenchylen eine kleine Beimengung von Kohlenwasserstoff mit höherer Siedetemperatur, spezifischem Gewicht und Brechungsindex, aber mit niedrigerem spezifischen Drehungsvermögen enthält. Die Menge dieses Anteils in dem Fenchylen aus Amid, besonders aus „flüssigem" Amid, ist größer als in dem Kohlenwasserstoff aus Xanthogensäureester. Wie schon früher gezeigt wurde, ist die Zusammensetzung dieses beigemengten Körpers bis jetzt noch nicht klargelegt, aber in Analogie mit der Zersetzung des Bornylxanthogensäureesters kann man annehmen, daß es das zweite normale Produkt

[1]) Vgl. K. v. Auwers, Ann. Chem. 387, 240, 251 (1912).
[2]) Ann. Chem. 360, 37 (1908).

der Abspaltung von Wasser aus Isofenchylalkohol, das Cyclofenchen, ist. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen vollständig dieser Hypothese; bestimmt kann das aber nur durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Ferner war es notwendig, die Konstanten des ganz reinen Fenchylens festzustellen. Zu diesem Zweck wählten wir dieselbe Methode, welche nach Bredt zur Gewinnung des reinen Bornylens[1]), also über Camphercarbon- und Borneolcarbonsäuren führt. Vorläufige Versuche zur Darstellung der Isofenchocarbonsäure sind schon gemacht und gaben recht befriedigende Resultate.[2])

Einige Umwandlungen des Fenchylens.

Fenchylen vereinigt sich sehr leicht mit Brom. In essigsaurer Lösung geschieht die Entfärbung sogar bei 0° fast momentan; doch wurde von Anfang an eine Entwicklung der Bromwasserstoffsäure bemerkt. Beim Eingießen in Eiswasser schied sich ein schweres Öl ab, das beim Abkühlen nicht erstarrte.

Der Kohlenwasserstoff gibt mit Äthylnitrit in essigsaurer Lösung ein krystallinisches Nitrosylchlorid, das aus einem Gemische von Chloroform und Methylalkohol krystallisiert, bei 131° schmilzt.

Bestimmung von Halogen nach L. Tschugaeff:[3])

0,0779 g verbrauchten bei der Titration 3,85 ccm 0,1/n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{10}H_{16}NOCl$:		Gefunden:
Cl	17,59	17,53 %.

Eine alkalische Lösung von Permanganat wird beim Schütteln mit dem Kohlenwasserstoff leicht entfärbt.

1,2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 3,7 g $KMnO_4$ (einproz. Lösung) versetzt; nach entsprechender Aufarbeitung erhielt man 1,24 g = 77 % der Theorie an umkrystallisierter Säure vom Schmp. 159—160°. Denselben Schmelzpunkt hat die reine

---

[1]) Ann. Chem. **366**, 1 (1909).
[2]) Vgl. folgende Abhandlung.
[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1123 (1903).

cis-Fenchocamphersäure.[1]) Beim Schmelzen eines Gemenges dieser Säuren wurde keine Depression bemerkt. Die Säure wurde mit Alkali titriert.

Zur Neutralisation von 0,16215 g der Säure mit NaOH (T = 0,0044168):

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$:		Gefunden:
NaOH	14,68 ccm	14,75 ccm.

[1]) Wir behalten in dieser Abhandlung die früher von uns vorgeschlagenen Bezeichnungen „Fenchylen" und „Fenchocamphersäure" bei. Den Zusatz „Iso" finden wir ganz überflüssig, denn Fenchylen enthält das nicht isomerisierte System des Fenchans und die Fenchocamphersäure ist das normale Produkt der Oxydation desselben Fenchans. Vgl. S. Nametkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1593 (1915); Chem. Zentralbl. **1916**, II, 253.

Über die Isofenchocarbonsäure.

Von

S. Nametkin und **A. Ruschentzeff.**

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 7. Mai 1923.)

Isofenchocarbonsäure wurde von uns nach der von Brühl[1]) und Bredt[2]) für Camphercarbonsäure angegebenen Methode erhalten.

Zur Darstellung der Säure wurde Isofenchon in absolutem Äther gelöst und in die Lösung in Gegenwart von Natriumdraht ein Strom von trockenem Kohlendioxyd eingeleitet. Der Äther gerät sofort in heftiges Sieden und die lebhafte Reaktion muß durch Abkühlen mit Eiswasser gemäßigt werden.

Wenn die Reaktion etwas träger wird, erhitzt man das Gemisch zur Vollendung der Reaktion noch während dreier Tage auf dem Sandbade. Dann wird der Äther verdunstet, das unveränderte Natrium vorsichtig von dem Reaktionsprodukt getrennt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Man gewinnt so eine klebrige Masse, die vermutlich Isofenchon und Isofenchylalkohol als Nebenprodukt enthält. Zu deren Abtrennung wird die Masse mit Äther gewaschen und zuletzt mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich dabei krystallinische Isofenchocarbonsäure ab, die über das Natriumsalz gereinigt wird. Im Vakuumexsiccator getrocknet schmilzt die Säure unter CO_2-Entwicklung bei 87—88°.

0,1954 g gaben 0,4828 g CO_2 und 0,1443 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	67,34	67,38 %
H	8,13	8,26 „ .

Titration: 0,3247 g Substanz (T = 0,0049916).

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$:		Gefunden:
NaOH	13,275 ccm	13,28 ccm.

[1]) Ber. **24**, 3384 (1891). [2]) Ann. Chem. **366**, 11 (1909).

Die Isofenchocarbonsäure gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelblaue Färbung, die bald in ein schmutziges Grau übergeht.

Isofenchocarbonsäure zersetzt sich bei längerem Stehen sogar im Dunkeln; es bilden sich dabei eine Flüssigkeit, die als Isofenchon erkannt wurde, und eine weiße Substanz, die auf dem Boden des Kolbens bleibt.

Der flüssige Teil liefert ein Semicarbazon, das seinem Schmelzpunkt nach mit Isofenchon-semicarbazon identisch ist und das im Gemische mit dem letzten keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

Die weiße Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Aceton und gutem Trocknen unter Zersetzung bei 230—231°.

Die Menge der Substanz war zu gering, um sie eingehend zu prüfen.

Eine ähnliche Zersetzung ist von der Camphercarbonsäure nicht beschrieben worden.

Über Derivate des Amino-2-pyridins, des Amino-2-chinolins und des Amino-4-chinolins.

Von

E. Diepolder.

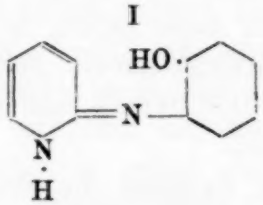
(Mitbearbeitet von **K. Dachlauer, E. Deuerlein** und **E. Wölfel**.)

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Mai 1923.)

Vor einigen Jahren haben E. Steinhäuser und E. Diepolder[1]) über die Einwirkung von Chlor-2-pyridin und Chlor-2-chinolin auf o-Aminophenol berichtet. Der aus Chlor-2-pyridin erhaltenen gelben Substanz wurde die Formel:

I



(Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1′,2′)-imin[2]) gegeben. Bei dieser Reaktion entstand ein weißes Nebenprodukt, das anfangs für das isomere (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridin)-2-amin gehalten wurde. Es zeigte sich aber bei der Wiederholung dieser Versuche mit E. Deuerlein[3]), daß dieses Nebenprodukt das (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin ist, entstanden aus 1 Mol. o-Aminophenol mit 2 Mol. Chlor-2-pyridin.

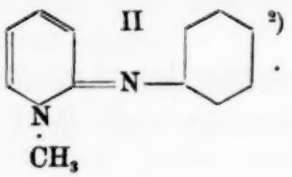
---

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 396 (1916).

[2]) Über Tautomerie bei Pyridinderivaten vgl. Decker, Ber. **38**, 2494 (1905); A. E. Tschitschibabin, R. A. Konowalowa u. A. A. Konowalowa, Ber. **54**, 814 (1921).

[3]) Dissertation, Erlangen 1919.

Wie in der erwähnten Arbeit mit E. Steinhäuser schon mitgeteilt wurde, entsteht aus dem Phenyl-(methyl-1-pyridiniumjodid)-2-amin von O. Fischer und Hörger[1]) mit Natronlauge eine gelbe Base, der folgende Formel zukommt:



[2])

Es war zu erwarten, daß sich die Jodmethylate analoger Derivate des 2- und 4-Aminochinolins ebenso verhalten würden.

Das einfachste in dieser Hinsicht zu prüfende Chinolinderivat, das Methyl-1-amino-2-chinoliniumjodid selbst, ist schon von Claus und Schaller[3]) auf sein Verhalten gegen Alkalien untersucht worden.

Bei der Wiederholung dieser Versuche entstand, wie Claus und Schaller angeben, eine ätherlösliche Base, die, im Gegensatz zu Claus und Schaller, nicht als Methylenbase, sondern als Methyl-1-imido-2-chinolindihydrid-1,2 aufgefaßt wurde.[4]) Die Reindarstellung der Base gelang nicht. Bei dem Versuch, sie als Pikrat zu charakterisieren, entstand Methyl-1-amino-2-chinoliniumpikrat.[5]) Der Beweis, daß die Base keinen Sauerstoff enthält, fehlt noch.

Erfolgreich waren dagegen die Versuche bei den in der Aminogruppe substituierten Derivaten. Für die in 2- und 4-Stellung substituierten Aminochinoline sind je zwei Formeln möglich:

---

[1]) Ber. 32, 1300 (1899).

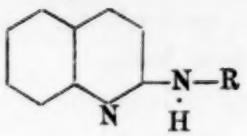
[2]) Eine ähnliche Jodwasserstoffabspaltung ist bei den Jodmethylaten von α- und γ-Benzylpyridin von Decker beobachtet worden [Ber. 38, 2494 (1905)].

[3]) Dies. Journ. [2] 56, 210 (1897).

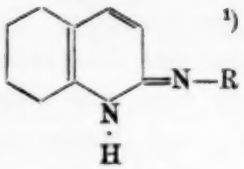
[4]) K. Dachlauer, Dissertation Erlangen 1920.

[5]) In neuerer Zeit äußerte Tschitschibabin [Ber. 54, 824 (1921)] die gleiche Meinung, er faßt die fraglichen Basen ebenfalls als Chinoliniimide auf. Vgl. auch J. Tröger u. P. Köppen, dies. Journ. [2] 104, 339 (1922).

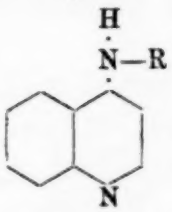
III



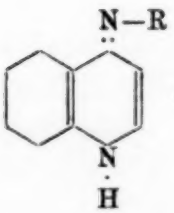
IV



V



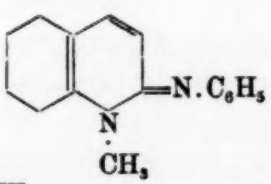
VI



Es ist zwar bisher in keinem Falle gelungen, die zwei desmotropen Formen nebeneinander zu erhalten, es scheint immer nur eine zu existieren[2]), aber es gelang, die beiden tautomeren Formen in den Methylderivaten nachzuweisen.

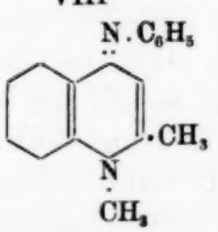
Die in der Aminogruppe substituierten Aminochinoline wurden im allgemeinen durch Einwirkung der Chlorchinoline auf die entsprechenden Amine dargestellt. Statt der Derivate des Amino-4-chinolins selbst wurden die Derivate des Methyl-2-amino-4-chinolins untersucht, weil diese leichter zugänglich sind. Die Jodmethylate der in 2- oder 4-Stellung substituierten Phenylaminochinoline verhalten sich bei der Behandlung mit Alkali ganz gleichartig; sie geben damit Iminbasen analog dem Phenyl-(methyl-1-pyridindihydrid-1,2)-2-imin (Formel II),

VII



bzw.

VIII



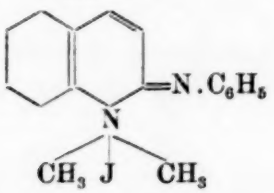
[1]) Eine ähnliche Formel haben Steinhäuser und Diepolder a. a. O. schon für eine aus Chlor-2-chinolin und o-Anisidin erhaltene gelbe Base angenommen. Vgl. Decker, Ber. 38, 2500 (1905); Tschitschibabin, Ber. 54, 822 (1921).

[2]) Welche der beiden Formen vorliegt, kann vielleicht durch physikalisch-chemische Methoden ermittelt werden.

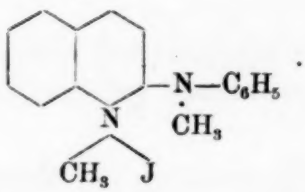
welche mit Jodwasserstoffsäure wieder die ursprünglichen Jodmethylate zurückbilden, die man ja auch als die jodwasserstoffsauren Salze der Iminbasen auffassen kann.

Erhitzt man das Phenyl-(methyl-1-chinolindihydrid-1,2)-2-imin (VII) mit Methyljodid, so lagert es ein Molekül an. Dieses Jodmethylat (IX) ist verschieden von dem Salz, das man aus Methyl-1-jod-2-chinoliniumjodid mit Monomethylanilin erhält (X):

IX



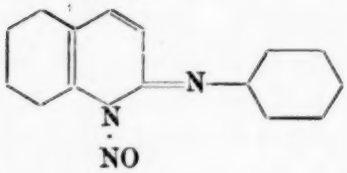
X



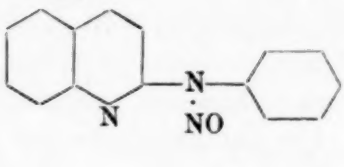
Auch die Phenylamino-4-Derivate verhielten sich analog und gaben zwei verschiedene Jodmethylate.[1])

Das Phenyl-chinolin-2-amin gibt mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung[2]) von folgender Formel:

XI



XII



Wäre diese Verbindung Phenyl-chinolin-2-nitrosamin (XII), so müßte sie noch basische Eigenschaften zeigen und sich mit alkoholischer Salzsäure nach O. Fischer[3]) in eine Paranitrosoverbindung umlagern lassen. Da beides nicht der Fall ist, so spricht das zugunsten der Formel XI.

Ebenso verhält sich die Nitrosoverbindung aus dem Phenyl-(methyl-2-chinolin)-4-amin, die als Phenyl-(nitroso-1-methyl-2-chinolindihydrid-1,4)-imin aufzufassen ist.[1])

Das Amino-2-chinolin und das Amino-2-chinolinjodmethylat wurden auch auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden geprüft. Sie reagierten nicht damit. Das Amino-2-chinolin

[1]) Die Beschreibung dieser Versuche folgt später.
[2]) A. Wagner, Dissertation Erlangen 1920.
[3]) Ber. **19**, 2991 (1886).

wurde unverändert zurückgewonnen, auch als schließlich im zugeschmolzenen Rohr mit oder ohne Chlorzink bis auf 200° erhitzt wurde.

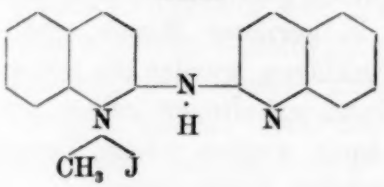
So ähnlich sich sonst das Amino-2-chinolin und das Amino-2-pyridin verhalten, in dieser Hinsicht unterscheiden sich beide Basen auffallend, denn das Aminopyridin läßt sich, wie gezeigt wurde[1]), mit Aldehyden leicht und glatt kondensieren.

Schließlich wurden (mit E. Deuerlein) das (Di-pyridyl-2,2′)-amin, das (Di-chinolyl-2,2′)-amin, (Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2′)-amin, ferner das (Pyridyl-2)-(chinolyl-2′)-amin, das (Pyridyl-2)-(methyl-4′-chinolyl-2′)-amin und das (Chinolyl-2)-(methyl-4′-chinolyl-2′)-amin dargestellt.

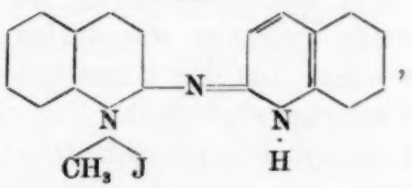
Diese Verbindungen lagern beim Erhitzen mit Methyljodid ein Molekül an. Beim Erwärmen mit Natronlauge spalten diese Jodmethylate nicht Jodwasserstoff, sondern Methyljodid wieder ab, unter Rückbildung der Ausgangsbase.

Nimmt man z. B. für das Jodmethylat des (Di-chinolyl-2,2′)-amins die Formel XIII an:

XIII



XIV



,

so wäre unter Hinweis auf das Verhalten z. B. des Phenyl-(methyl-1-chinoliniumjodid)-2-amins, welches mit Natronlauge das Phenyl-(methyl-1-chinolindihydrid-1,2)-2-imin gibt, nicht einzusehen, weshalb dieses Jodmethylat nicht auch in ähnlicher Weise Jodwasserstoff abspalten sollte. Erteilt man dem Jodmethylat aber die Formel XIV, so sieht man, daß der Jodwasserstoffabspaltung eine Umlagerung vorausgehen müßte, zu der das Molekül anscheinend nicht befähigt ist. Es ist auffällig, daß diese Basen nur mit einem Molekül Methyljodid reagieren und auch dieses so leicht wieder abspalten.

Über diese Jodmethylate, deren Struktur einige Ähnlich-

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 388 (1916).

keit mit der der Cyanine zeigt, sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

Es sei mir gestattet, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Fischer, in dessen Institut diese Arbeiten ausgeführt wurden, für die wertvollen Ratschläge und die Überlassung von Materialien den ergebensten Dank auszusprechen.

Erlangen, im März 1923.

Über die Einwirkung von Chlor-2-pyridin auf o-Aminophenol.

Bearbeitet von **E. Deuerlein**.

Wie schon oben erwähnt wurde, entstehen bei der Einwirkung von Chlor-2-pyridin auf o-Aminophenol zwei Verbindungen, eine gelbe und eine weiße. Die weiße Substanz ist in Äther etwas schwerer löslich und konnte dadurch, wie a. a. O. näher angegeben wurde, von der gelben getrennt werden. Diese weiße Substanz war früher nur in geringer Menge erhalten worden. Um ihre Konstitution aufzuklären, wurden die früheren Versuche wiederholt. Von dem dabei erhaltenen gelben (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin wurden einige Derivate gewonnen, deren Beschreibung zunächst folgen möge.

Salzsaures Salz: Aus der alkoholischen Lösung der Base durch Einleiten von Salzsäuregas und Ätherzusatz erhalten. Weiße, silberglänzende Blättchen, die bei 148° sintern und bei 153—154° schmelzen.

0,0989 g gaben 0,0647 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2Cl$:		Gefunden:
Cl	15,93	16,18 %.

Pikrat: In alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure dargestellt. Krystallisiert aus heißem Alkohol in langen gelben, seideglänzenden Nadeln, die Büschel bilden. Beginnt sich bei 156° zu verändern, sintert bei 162° und schmilzt bei 170 bis 173° zu einer trüben Flüssigkeit.

0,108 g (im Toluolbad getr.) gaben 16,4 ccm N bei 22,5° u. 732 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_5O_8$:		Gefunden:
N	16,87	16,89 %.

Platindoppelsalz: Aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge alkoholischer Platinchloridlösung erhalten. Dunkelgelbe, zu Büscheln vereinigte Blättchen, die bei 180° unter Schwarzfärbung schmelzen. Das Salz ist in Alkohol und Wasser leicht löslich.

0,1704 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0424 g Pt.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2N_4PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	24,95	24,88 %.

Quecksilberdoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Quecksilberchlorid, in alkoholischer Lösung, wurde es in farblosen Nadelbüscheln erhalten. Sintert bei 134° und schmilzt bei 149—151°. Sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol. Das Salz wurde aus Alkohol unter Zusatz von Benzol umkrystallisiert.

0,1672 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,1016 g HgS.

Berechnet für $C_{11}H_{11}ON_2Cl_5Hg_2$:		Gefunden:
Hg	52,40	52,38 %.

Quecksilbersalz der Base: Konzentrierte alkoholische Lösungen von (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin und Quecksilberchlorid wurden zusammengegeben. Das Salz krystallisierte in feinen, verfilzten Nadeln aus, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 160—162° schmolzen. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, sehr schwer in Benzol.

0,0926 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0593 g HgS.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2Cl_4Hg_2$:		Gefunden:
Hg	55,02	55,20 %.

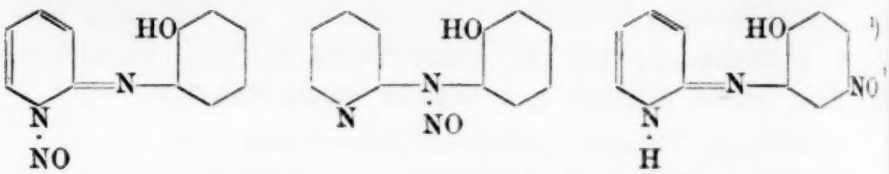
Nitrosamin.

Zu der in Essigsäure gelösten Base wurde unter Kühlung Natriumnitritlösung gegeben. Die abgeschiedenen dunkelbraunen Flocken waren in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, sehr leicht lösten sie sich aber in Pyridin. Zur Reinigung löste man in Pyridin und versetzte bis zur Trübung mit Äther. Beim Stehen krystallisierte das Nitrosamin in gelbbraunen Nädelchen aus. Sie gaben die Liebermannsche Reaktion und schmolzen unter Zersetzung bei 275—276°.

6,398 mg (im Toluolbad getr.) gaben 1,053 ccm N bei 14° u. 747 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_2$:	Gefunden:
N 19,54	19,24 %.

Für diese Nitrosoverbindung kommen drei Formeln in Betracht:



von denen die erste bevorzugt wird.

Jodmethylat.

(Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin wurde mit Methyljodid 8 Stunden im Wasserbadschießofen erhitzt. Das entstandene ölige Produkt erstarrte beim Behandeln mit Äther zu kleinen, schwach gelbbräunlichen Prismen, die bei 182° unter Braunfärbung sintern und zwischen 188° und 191° unter Zersetzung schmolzen. Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther und Benzol.

0,1607 g (exsiccatortrocken) gaben 0,1150 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{13}ON_2J$:	Gefunden:
J 38,69	38,70 %.

Beim Übergießen mit Natronlauge löst sich das Jodmethylat mit dunkelgelber Farbe. Leitet man in diese Lösung Kohlensäure ein, so scheidet sich ein gelber Stoff aus, der sich leicht mit Äther aufnehmen läßt. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein Krystallkuchen, der aus zu Büscheln vereinigten Nadeln besteht. Die Krystalle sind leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ebenso in Säuren und werden aus der sauren Lösung durch Ammoniak wieder ausgefällt. Diese Verbindung schmilzt bei 116—117°.

5,718 mg (im Vakuum getrocknet) gaben 0,716 ccm N bei 15,5° und 741 mm.

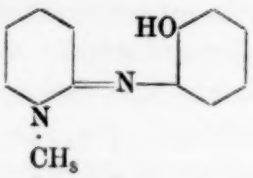
Berechnet für $C_{12}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N 14,00	14,44 %.

---

[1]) Eventuell die tautomere Form.

Mit Jodwasserstoffsäure wurde wieder das ursprüngliche Jodmethylat vom Schmp. 191° erhalten.

Nach seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften kommt diesem Körper die Formel



zu. Diese Formel war aber schon einem Produkt erteilt worden, das E. Steinhäuser und E. Diepolder beim Erhitzen von o-Anisidin mit Chlor-2-pyridin gewannen.[1]) Dieses Produkt schmolz bei 159°, zeigte aber die gleiche prozentische Zusammensetzung und löste sich in Natronlauge, es enthielt also eine freie Hydroxylgruppe und die Methylgruppe mußte gewandert sein. Nachdem nachgewiesen werden konnte[2]), daß die Methylgruppe sich nicht an dem die beiden Kerne verbindenden Stickstoffatom befindet, was auch weniger wahrscheinlich war, so wurde angenommen, sie wäre an den Pyridinstickstoff gewandert. Diese Annahme ist aber, wie man sieht, falsch und es bleibt jetzt nur übrig, anzunehmen, daß die Methylgruppe in einen der beiden Kerne gewandert ist. Weitere Versuche müssen hier volle Aufklärung bringen.

(Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin.

Schon E. Steinhäuser[3]) fand, daß beim Erhitzen von o-Aminophenol mit Chlor-2-pyridin unter Zusatz von Chlorzink oder Bariumoxyd eine weiße Substanz erhalten wurde, die bei 153° schmolz und mit dem Nebenprodukt des gelben (Oxy-1-phenyl)-2-(pyridindihydrid-1,2)-2-imin identisch war. Die Substanz gab bei der Analyse keine brauchbaren Werte; es lag ein Gemisch vor.

Nach Steinhäuser (a. a. O.) wurden berechnete Mengen o-Aminophenol und Chlor-2-pyridin mit der 2—3 fachen Menge Bariumoxyd gut gemischt und im zugeschmolzenen Rohr sechs Stunden auf 150—160° erhitzt. Das erhaltene blauviolette

[1]) Dies. Journ. [2] 93, 397 (1916). [2]) A. a. O. S. 398.
[3]) E. Steinhäuser, Dissertation Erlangen 1915.

Glas wurde mit Wasser und Natronlauge herausgespült und zur Entfernung des noch unveränderten Chlorpyridins mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, filtriert und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wurde eine bräunliche Masse erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther und Kochen ihrer Lösung mit Tierkohle fast farblos wurde und dann aus sehr kleinen Nadeln bestand, die bei 154° schmolzen. Bei einer Anzahl von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen wurden so mehr oder minder helle Produkte erhalten, die zwischen 148° und 160° schmolzen. Es waren Gemische, die noch mehr oder weniger o-Aminophenol enthielten. Ihre schwach salzsaure Lösung färbte sich mit wenig Eisenchloridlösung rot, die mit wenigen Tropfen Zinnchlorürlösung blau wurde (Reaktion auf o-Aminophenol).

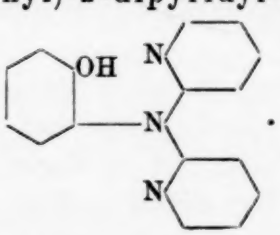
Diese Gemische lassen sich durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Äther in drei Fraktionen zerlegen. 1. In einen schwer löslichen Körper vom Schmp. 187°; 2. einen etwas leichter löslichen vom Schmp. 170—172° und 3. in einen leicht löslichen Anteil vom Schmp. 150—158°.

Der Schmelzpunkt von 1. blieb beim Umkrystallisieren konstant, es erwies sich als (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin, dessen Darstellung und nähere Beschreibung unten folgt.

Die Fraktionen zwei und drei lassen sich weiter in (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin und o-Aminophenol vom Schmp. 170° trennen.

Mischproben von (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin mit nur geringen Mengen o-Aminophenol zeigten Schmelzpunkte von 150—156°.

(Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin,



Zur Darstellung erhitzt man berechnete Mengen Chlor-2-pyridin und o-Aminophenol (ohne Bariumoxyd) im Rohr auf

200—210°, wobei man eine rotbraune, glasige Masse erhält. Die Aufarbeitung geschah, wie oben angegeben wurde. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleiben feine weiße Nadeln, die bei 187° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Äther und Benzol, leicht in Säuren, mit Ammoniak wieder ausfallend; ebenso in Natronlauge, mit Essigsäure wieder ausfallend.

7,5538 mg gaben 20,285 mg CO_2 und 3,2754 mg H_2O.
4,903 mg „ 0,719 ccm N bei 24° und 736 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON_3$:		Gefunden:
C	72,96	73,24 %
H	4,97	4,85 „
N	15,97	16,32 „ .

Daß (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin in geringen Mengen beim Erhitzen von 1 Mol. Chlor-2-pyridin mit 1 Mol. o-Aminophenol entsteht, wurde schon erwähnt. Das bei Zusatz von Bariumoxyd beim Erhitzen von 1 Mol. Chlor-2-pyridin mit 1 Mol. (bzw. auch 2 Mol.) o-Aminophenol erhaltene Gemisch von (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin und unverändertem o-Aminophenol läßt sich bei weiterem Erhitzen mit überschüssigem Chlor-2-pyridin quantitativ in (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin überführen.

Von dem (Oxy-1-phenyl)-2-dipyridyl-2,2′-amin wurden noch einige Salze dargestellt:

Salzsaures Salz: Die Base wurde in wenig Alkohol gelöst, mit Äther stark verdünnt und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die ausgefallenen weißen Flocken wurden aus Alkohol–Äther umkrystallisiert und so als feines Krystallmehl erhalten. Das Salz sintert bei 132° und schmilzt bei 242—244°.

0,1032 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0497 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{14}ON_3Cl$:		Gefunden:
Cl	11,84	11,91 %.

Platindoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Platinchloridlösung in Alkohol. Hellorangegelbe Nädelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 212—215° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzen.

0,1238 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0257 g Pt.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_2N_6Cl_6Pt$:		Gefunden:
Pt	20,85	20,76 %.

Golddoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Goldchlorid in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Äther gewonnen. Orange gefärbte Blättchen, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Salz sintert bei 187° und schmilzt bei 195°.

0,148 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0328 g Au.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_2N_6Cl_5Au$:		Gefunden:
Au	21,81	22,16 %.

Pikrat: Mit den berechneten Mengen Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung dargestellt. Gelbe Nadelbüschel, die, aus heißem Benzol umkrystallisiert, bei 190° schmolzen.

5,072 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,775 ccm N bei 18° u. 747 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{19}O_{15}N_9$:		Gefunden:
N	17,49	17,61 %.

Quecksilbersalz der Base: Die alkoholischen Lösungen der Komponenten wurden zusammengegeben und das Gemisch erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in weißen Prismen aus, die bei 155° sintern und bei 169—172° unter Gelbfärbung schmelzen. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1364 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0396 g HgS.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_2N_6Cl_2Hg$:		Gefunden:
Hg	25,15	25,03 %.

Quecksilberdoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt. Farblose Nadeln, die, aus Benzol umkrystallisiert, bei 206—208° schmelzen.

0,1135 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,063 g HgS.

Berechnet für $C_{16}H_{14}ON_3Cl_5Hg$:		Gefunden:
Hg	47,61	47,85 %.

Über Dipyridyl-, Dichinolyl- und Pyridylchinolyl-amine.

Bearbeitet von **E. Deuerlein.**

Wie E. Steinhäuser und E. Diepolder[1]) mitgeteilt haben, erhält man beim Erhitzen von Amino-2-pyridin mit Chlor-2-pyridin unter Zusatz von Bariumoxyd das Dipyridyl-2,2′-amin. Läßt man in analoger Weise Chlor- und Aminoderivate des Pyridins und Chinolins aufeinander einwirken, so erhält man neue Basen, bei welchen gleiche oder verschiedene Reste durch ein Stickstoffatom verbunden sind. Im folgenden werden solche Basen beschrieben; zunächst seien noch einige Derivate, die Beschreibung des Dipyridyl-2,2′-amins ergänzend, nachgetragen.

Das Dipyridyl-2,2′-amin wurde nach den früher gemachten Angaben hergestellt. Bei der Destillation des Dipyridyl-2,2′-amins mit Wasserdampf erhält man große Flüssigkeitsmengen. Statt aus diesen mit viel Alkali die Base zur Abscheidung zu bringen, ist es zweckmäßiger, die mit Salzsäure versetzten Destillate einzudampfen und aus der konzentrierten Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak das freie Dipyridyl-2,2′-amin zu gewinnen.

Quecksilberdoppelsalz des salzsauren Dipyridyl-2,2′-amins.

Die Base wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst und mit heißer alkoholischer Quecksilberchloridlösung versetzt. Lange farblose Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie sinterten bei 113° etwas, bei 223° stärker und schmolzen bei 225°. Schwer löslich in Äthylalkohol und Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2Cl_2Hg$:	Gefunden (nach Carius):
Hg 41,87	41,99 %.

Jodmethylat: Man erhitzt Dipyridyl-2,2′-amin mit Methyljodid 6 Stunden im Wasserbadschießofen. Das bräunliche Reaktionsprodukt bildete nach dem Waschen mit Jodmethyl gelbe Prismen mit einem Stich ins Grünliche. Das Jodmethylat färbt sich bei 280° dunkel und schmilzt bei 288—291°. Beim

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 392 (1916).

Umkrystallisieren aus wenig heißem Methylalkohol erhält man glänzende Prismen, die nach einigen Tagen etwas heller wurden. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht.

I. 0,1130 g (im Vakuum getrocknet, direkt nach der Entnahme aus dem Rohr) gaben 0,0853 g AgJ.

II. 0,09935 g (nach dem Umkrystallisieren und mehrtägigem Stehen im Vakuum getrocknet) gaben 0,0746 g AgJ.

7,710 mg (im Vakuum getr.) gaben 11,964 mg CO_2 u. 2,502 mg H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_3J$:		Gefunden:
C	42,17	42,32 %
H	3,86	3,63 „
J	40,54	I. 40,80 II. 40,59 %.

Durch kalte Natronlauge wird das Jodmethylat nicht verändert, beim Kochen damit wird Dipyridyl-2,2′-amin zurückgebildet. Auch mit Silberoxyd wurde kein Jodwasserstoff abgespalten. Die Anlagerung eines zweiten Moleküls Methyljodid gelang nicht.

Amino-2-chinolin.

Diese Base wurde schon von Claus und Schaller[1]) aus Chlor-2-chinolin, Ammoniumcarbonat und konzentriertem Ammoniak beim Erhitzen im Rohr auf 200—210° erhalten. Ephraim[2]) erhielt es aus Phenylhydrazo-2-chinolin mit Jodwasserstoffsäure und Pschorr[3]) aus Zimtsäurenitril mit Alkalien.

Es wurde gefunden, daß sich das Amino-2-chinolin wie das Amino-2-pyridin, welches O. Fischer und Hörger[4]) aus Chlor-2-pyridin mit Chlorzinkammoniak erhielten, leicht darstellen läßt. Das dazu erforderliche Chlor-2-chinolin wurde nach den Angaben von O. Fischer und H. Guthmann[5]) gewonnen.

Das Chlor-2-chinolin wurde mit der fünffachen Menge Chlorzinkammoniak und etwas Chlorammonium gut gemischt und im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 210° erhitzt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **56**, 204 (1897).
[2]) Ber. **24**, 2819 (1891).
[3]) Ber. **31**, 1297 (1898).
[4]) Ber. **32**, 1297 (1899).
[5]) Dies. Journ. [2] **93**, 378 (1916).

Das graubraune, zerriebene Produkt wurde mit Ammoniak[1]) übergossen und mit Wasserdampf destilliert, um unverändertes Chlor-2-chinolin zu entfernen. Der Destillationsrückstand wird ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man das Amino-2-chinolin in hellen Blättchen, die man aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Wird auf 220° und längere Zeit erhitzt, so entstehen neben Amino-2-chinolin beträchtliche Mengen Carbostyril. Durch kaltes Benzol, das nur das Amino-2-chinolin löst, kann man das Gemisch trennen.

Dichinolyl-2,2′-amin.[2])

Analog der Darstellung des Dipyridylamins werden berechnete Mengen Amino-2-chinolin und Chlor-2-chinolin mit Bariumoxyd innig gemischt und im Rohr 8 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Das hellbraune Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge übergossen und dann mit Wasserdampf eventuell unverändertes Chlorchinolin abgeblasen. Der erkaltete Destillationsrückstand wird filtriert und der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht. Zur alkoholischen Lösung wird Salzsäure gegeben. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Dichinolyl-2,2′-amin in gelben Prismen aus. Mit Ammoniak erhält man daraus die Base.

Dichinolyl-2,2′-amin wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in feinen, langen, hellgelben Nadeln erhalten, die bei 161° schmelzen. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser. Es löst sich leicht in Säuren und fällt beim Alkalischmachen wieder aus.

6,474 mg (im Toluolbad getr.) gaben 18,945 mg CO_2 u. 2,954 mg H_2O.
9,484 mg „ „ „ „ 27,540 mg CO_2 u. 4,588 mg H_2O.
4,536 mg „ „ „ „ 0,620 ccm N bei 15° u. 743 mm.
4,296 mg „ „ „ „ 0,598 ccm N bei 15° u. 729 mm.

---

[1]) Mit Alkalien entsteht nach Claus und Schaller beim Kochen aus Aminochinolin Carbostyril.

[2]) Der Kürze wegen und weil sich bei den unsymmetrischen Verbindungen dieser Art nicht feststellen läßt, welcher Kern eventuell die tautomere Form hat, so wurde durchweg die einfachste Bezeichnung gewählt.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$:		Gefunden:	
C	79,67	79,81	79,20 %
H	4,83	5,10	5,41 „
N	15,50	15,84	15,84 „ .

Mit Benzaldehyd reagierte das Dichinolyl-2,2-amin nicht, als es 4 Stunden auf 120—130° erhitzt wurde, auch nicht bei achtstündigem Erhitzen im Rohr, unter Zusatz von Zinkchlorid, bei 150—160°.

Salzsaures Salz: Gelbe, glänzende Prismen aus wenig Wasser, die bei 305° noch nicht schmolzen. Zur Analyse wurde mit Ammoniak die Base ausgefällt und im Filtrat das Chlor mit n/10 Silbernitratlösung titriert.

0,131 g (im Toluolbad getr.) verbrauchten 41,7 ccm = 0,01478 g Cl.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	11,52	11,29 %.

Golddoppelsalz: Aus heißer wäßriger Lösung sehr kleine verästelte Nadeln von schwach orangegelber Farbe. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, sintern sie bei 261° und schmelzen bei 306°.

0,1522 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0319 g Au.

Berechnet für $C_{36}H_{28}N_6Cl_5Au$:		Gefunden:
Au	21,46	20,96 %.

Quecksilberdoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Quecksilberchlorid. Kleine, schwach gelbe Prismen, die bei 268° sintern und bei 272° schmelzen.

0,1143 g (im Toluolbad getr.) gaben 0,0464 g HgS (nach Carius).

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2Cl_2Hg$:		Gefunden:
Hg	34,64	34,99 %.

Monopikrat: Aus dem Chlorhydrat mit der berechneten Menge Natriumpikrat. Aus der heißen Lösung fiel das Pikrat in gelben Blättchen aus, die sich bei 280° dunkel färben, bei 282° sintern und bei 286° unter Zersetzung schmelzen.

4,410 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,652 ccm N bei 15,5° u. 738 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_6O_7$:		Gefunden:
N	16,81	16,99 %.

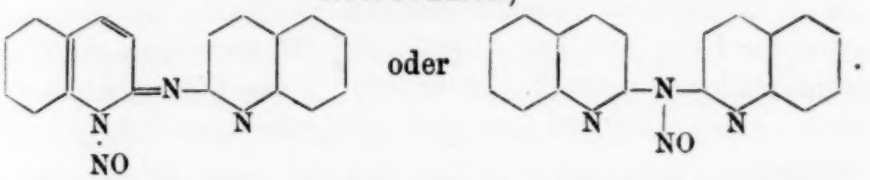
Dipikrat: Beim Zusammengeben der heißen alkoholischen Lösungen der Base und überschüssiger Pikrinsäure fällt das Pikrat in gelben Flocken aus. Nach dem Auskochen mit

Benzol kleine gelbe Nadeln bildend. Etwas dunkler als das Monopikrat. Sie färben sich bei 261° dunkel, sintern, und schmelzen bei 297° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

2,784 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,424 ccm N bei 15,5° u. 739 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{19}N_9O_{14}$:		Gefunden:
N	17,29	17,52 %.

Nitrosamin,

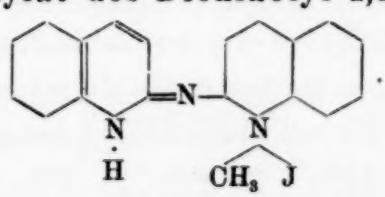


Das Nitrosamin scheidet sich aus der mit Eis gekühlten, essigsauren Lösung des Dichinolyl-2,2′-amins beim Zusatz von Natriumnitritlösung in hellen Flocken aus. Fast unlöslich in Äther und Benzol. Aus verdünntem Alkohol wird das Nitrosamin in sehr kleinen, schwach gelben Nädelchen erhalten, die bei 220° unter Braunfärbung etwas sintern und bei 238° unter Aufschäumen sich zersetzen.

5,196 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,882 ccm N bei 16° u. 723 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{12}N_4O$:		Gefunden:
N	18,67	19,07 %.

Jodmethylat des Dichinolyl-2,2′-amins,



Das Dichinolyl-2,2′-amin wurde mit überschüssigem Methyljodid einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbadschießofen erhitzt. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in heißem. Aus Methylalkohol unter Ätherzusatz umkrystallisiert, bildet es gelbe Blättchen, die bei 219° unter Braunfärbung zu sintern und bei 246° zu schmelzen beginnen, bei 278° ist das Schmelzen beendet.

0,1440 g (im Exsiccator getrocknet) gaben 0,0827 g AgJ. (Analyse direkt nach der Entnahme aus dem Rohre.)

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_3J$:		Gefunden:
J	30,73	31,04 %.

Ein zweites Methyljodid anzulagern, gelang nicht. Aus kalter wäßriger Lösung wird das Jodmethylat mit Natronlauge unverändert abgeschieden, beim Kochen damit wird Dichinolyl-2,2'-amin zurückgebildet.

Methyl-4-oxy-2-chinolin.

Nach Knorr[1]) erhält man das Anilid der Acetessigsäure durch Erhitzen molekularer Mengen von Anilin und Acetessigester im Rohr auf 130—140°. Bei höherer Temperatur entsteht Diphenylharnstoff. Mehr als $^1/_3$ der theoretischen Ausbeute wurde auch bei längerem als 8stündigem Erhitzen nicht erhalten.

Die Ringschließung wurde wie von Knorr durch konzentrierte Schwefelsäure bewirkt. 23,5 g Anilid wurden in 40—45 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst; nach einstündigem Stehen wurde noch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; dann wurde das Reaktionsprodukt in einer Kältemischung mit Eis und Wasser versetzt. Aus dem schwefelsauren Salz wurde mit Ammoniak das freie Methyl-4'-oxy-2-chinolin gewonnen. Schmp. 222°. Ausbeute 21 g (nahezu 100% der Theorie).

Methyl-4-chlor-2-chinolin

wurde nach den Angaben von Knorr[2]) erhalten.

Methyl-4-amino-2-chinolin.

Klotz[3]) erhielt Methyl-4-amino-2-chinolin aus Methyl-4-chlor-2-chinolin mit alkoholischem Ammoniak in schlechter Ausbeute. Ephraim[4]) gewann es aus Methyl-4-(phenylhydrazo-2)-chinolin.

Auch hier erwies sich das von O. Fischer und Hörger[5]) für die Darstellung des Amino-2-pyridins angegebene Verfahren als ausgezeichnet. Ein inniges Gemisch von Methyl-4-chlor-2-chinolin mit der 4—5fachen Menge Chlorzinkammoniak und etwas Chlorammonium wurde 6 Stunden auf 210—220° er-

[1]) Ann. Chem. **236**, 69 ff. (1886).
[2]) Ann. Chem. **236**, 97 (1886).
[3]) Ann. Chem. **245**, 382 (1888).
[4]) Ber. **26**, 288 (1893).
[5]) Ber. **32**, 1297 (1899).

hitzt. Erwärmt man das Rohr gelinde, so kann man den angeschmolzenen Inhalt leicht herausnehmen. Die Aufarbeitung geschah in bekannter Weise. Zur Reinigung wurde der Ätherrückstand aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 130°.

(Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2)-amin.

Es wurde ebenso dargestellt wie das Dichinolyl-2,2′-amin, nur wurde etwas höher, auf 220°, erhitzt. Zur Trennung von unverändertem Methyl-4-amino-2-chinolin wurde ebenso das salzsaure Salz dargestellt. (Methyl-4-amino-2-chinolinchlorhydrat ist in Wasser leicht löslich.) Aus dem Salz erhielt man mit Ammoniak die Base, die aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert wurde. Kanariengelbe, sechsseitige Prismen, die bei 167,5° schmelzen.

8,192 mg (im Toluolbad getr.) gaben 24,041 mg CO_2 u. 4,262 mg H_2O.
6,848 mg „ „ „ „ 0,838 ccm N bei 14° u. 743 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3$:		Gefunden:
C	80,22	80,04 %
H	5,72	5,82 „
N	14,05	14,23 „ .

Salzsaures Salz: Versetzt man die heiße alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in feinen, hellgelben, glänzenden Prismen aus, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, zwischen 292° und 297° schmelzen.

0,1476 g verloren im Toluolbad 0,0204 g an Gewicht

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_3Cl.3H_2O$:		Gefunden:
H_2O	13,87	13,82 %.

0,1158 g (getrocknet) gaben 0,0502 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	10,56	10,72 %.

Quecksilberdoppelsalz: Aus dem salzsauren Salz mit Quecksilberchlorid in wäßriger Lösung dargestellt. Sehr kleine, verfilzte Nädelchen, die einen leichten Stich ins Gelbliche zeigen. Aus Pyridin umkrystallisiert, sintern sie bei 238° unter Dunkelfärbung und schmelzen bei 249°.

0,0935 g (im Toluolbad getr.) gaben 0,0362 g HgS (nach Carius).

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_3Cl_3Hg$:		Gefunden:
Hg	33,04	33,37 %.

Platindoppelsalz: Es fällt in schwach gelben Flocken aus beim Zusammengeben heißer alkoholischer Lösungen der Komponenten. Aus Pyridin verfilzte Nädelchen, die sich bei 280° unter Dunkelfärbung zersetzen.

0,1162 g (im Toluolbad getr.) gaben 0,0226 g Pt.

Berechnet für $C_{40}H_{31}N_6Cl_6Pt$:		Gefunden:
Pt	19,36	19,45 %.

Monopikrat: Durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit der berechneten Menge Natriumpikrat in heißem Wasser. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Pyridin. Gereinigt wurde es durch Auskochen mit Wasser. Feine kleine, gelbe Nadeln, heller als die Base (das Dipikrat ist dunkler). Bei 286° beginnen sie sich dunkel zu färben und zu zersetzen; bei 299° ist die Zersetzung beendet.

5,268 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,726 ccm N bei 13,5° u. 744 mm.

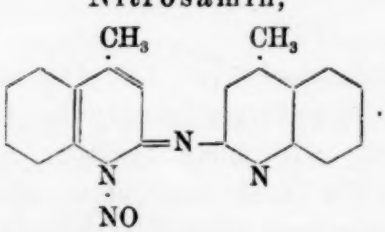
Berechnet für $C_{26}H_{20}N_6O_7$:		Gefunden:
N	15,91	16,07 %.

Dipikrat: Aus der Base mit überschüssiger Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhalten. Sehr kleine dunkelgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich bei 265° dunkel färben und bei 289° zersetzen. In Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Reinigung wurde es mit Benzol ausgekocht.

4,416 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,633 ccm N bei 12° u. 739 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{23}N_9O_{14}$:		Gefunden:
N	16,65	16,69 %.

Nitrosamin,



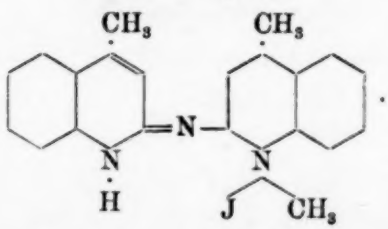
Es wurde ebenso dargestellt, wie weiter oben beim Nitrosamin des Dichinolyl-2,2′-amins angegeben wurde, wobei es in fast farblosen Flocken ausfiel. Kleine, ganz schwach gelb

gefärbte Nädelchen aus verdünntem Alkohol, die bei 238° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen sich zersetzen. Gibt die Liebermannsche Reaktion.

6,148 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,909 ccm N bei 14° u. 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O$:		Gefunden:
N	17,07	17,22 %.

Jodmethylat,



(Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2′)-amin wurde mit überschüssigem Methyljodid 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbadschießofen erhitzt. Gelbe Prismen, intensiver als die Base selbst gefärbt, sie wurden nur mit Äther gewaschen. Färbt sich bei 245° dunkel und sintert, bei 290° wird es schwarz und schmilzt.

Zur Jodbestimmung wurde das Jodmethylat in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach angesäuert. Nach dem Ausfällen des Jodsilbers schied sich beim Erwärmen auch noch die Base, das (Dimethyl-4,4-dichinolyl-2,2′)-amin, aus.

0,162 g (im Vakuum getrocknet) gaben 0,1946 g AgJ + Base; nach dem Auswaschen der Base verblieben 0,0872 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_3J$:		Gefunden:
J	28,77	29,10 %.

Berechnet: Base = 0,1092 g. Gefunden: Base = 0,1074 g.

Kocht man das Jodmethylat mit Natronlauge, so wird das Methyljodid abgespalten.

Pyridyl-2-chinolyl-2-amin.

Es wurde aus Chlor-2-pyridin und Amino-2-chinolin wie das (Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2′)-amin dargestellt. Aus Äther krystallisiert es in dünnen, sechseckigen, schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 104° sintern und bei 108° schmelzen.

8,772 mg (exsiccatortrocken) gaben 27,228 mg CO_2 u. 4,732 mg H_2O.
3,168 mg „ „ 0,520 ccm N bei 15,5° u. 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3$:		Gefunden:
C	75,98	75,99 %
H	5,01	5,41 „
N	19,01	18,91 „ .

Salzsaures Salz: Mit gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung. Aus Alkohol–Äther gelbe Nädelchen, die sich bei 215—216° braun färben und zersetzen.

0,1514 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0846 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	13,76	13,82 % .

Monopikrat: Aus dem salzsauren Salz mit Natriumpikrat. Aus Alkohol feine, verfilzte Nädelchen, die sich bei 223° dunkel färben, bei 237° sintern und zwischen 242° und 244° schmelzen.

2,100 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,349 ccm N bei 17° u. 738 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_6O_7$:		Gefunden:
N	18,67	18,99 % .

Quecksilbersalz der Base: Zu einer alkoholischen Lösung der Base wurde eine ebensolche von Quecksilberchlorid gegeben. Schwach gelbe, kleine zu Warzen vereinigte Nädelchen. Das Salz wurde aus Wasser umkrystallisiert. Es sintert und bräunt sich bei 199° und schmilzt bei 210°.

0,1165 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0545 g HgS.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3Cl_2Hg$:		Gefunden:
Hg	40,72	40,33 % .

Verfährt man umgekehrt und gibt die Lösung der Base zu dem Quecksilberchlorid, so erhält man eine Verbindung von höherem Schmelzpunkt (236°) und höherem Quecksilbergehalt (46,98 %, für $2\,HgCl_2$ zu wenig, $(C_{14}H_{11}N_3)_2(HgCl_2)_3$ erfordern 47,99 %). Dipyridyl-2,2′-amin verbindet sich mit $2\,HgCl_2$.[1])

Quecksilberdoppelsalz: Man löst die Base in heißer alkoholischer Salzsäure und gibt alkoholische Quecksilberchloridlösung dazu. Schwach gelbe, zu Büscheln vereinigte

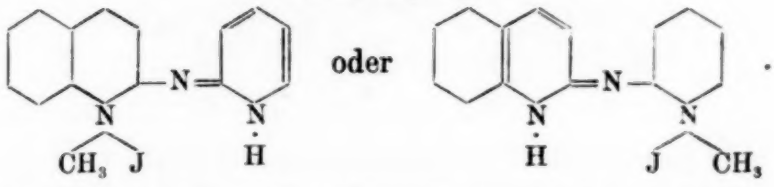
[1]) Dies. Journ. 93, 393 (1916).

glänzende Prismen, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Sie sintern bei 239° und schmelzen bei 245°.

0,1514 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,067 g HgS.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_3HgCl_3$:		Gefunden:
Hg	37,91	38,15 %.

Jodmethylat,



Die Base wurde mit überschüssigem Methyljodid sechs Stunden im Wasserbadschießofen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Methyljodid und Äther gewaschen und analysiert.

0,0972 g (im Vakuum getrocknet) gaben 0,0632 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3J$:		Gefunden:
J	34,96	35,14 %.

Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man hellgelbe flache Tafeln, die sich bei 200° bräunen, bei 203° sintern und bei 208° schmelzen. Beim Kochen mit Natronlauge wird das Methyljodid wieder abgespalten. Ein zweites Methyljodid anzulagern, gelang nicht.

(Pyridyl-2)-(methyl-4-chinolyl-2)-amin.

Es wurde wie das (Dimethyl-4,4'-dichinolyl-2,2)-amin aus Amino-2-pyridin und Methyl-4-chlor-2-chinolin dargestellt. Schwach gelbe Prismen, die bei 158° leicht sintern und bei 174° schmelzen.

6,056 mg (im Toluolbad getr.) gaben 17,020 mg CO_2 u. 3,200 mg H_2O.
3,048 mg „ „ „ „ 0,476 ccm N bei 15,5° u. 745 mm.

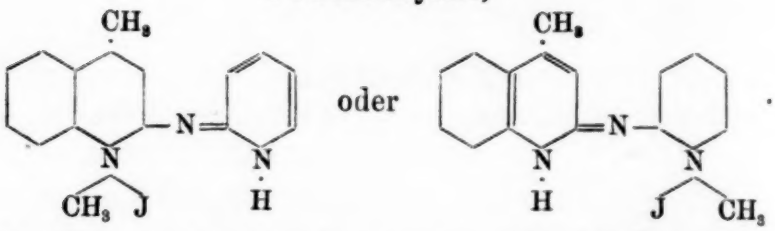
Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:		Gefunden:
C	76,55	76,65 %
H	5,57	5,91 „
N	17,88	18,11 „ .

Salzsaures Salz: Mit gasförmiger Salzsäure in ätherischer Lösung erhalten. Feine verfilzte Nädelchen, die aus Äther–Alkohol umkrystallisiert wurden. Sintert und färbt sich bei 190° dunkel und schmilzt bei 241°.

0,1440 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0780 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	13,06	13,40 %.

Jodmethylat,



Die Base wurde mit überschüssigem Methyljodid 4 Stunden im Wasserbadschießofen erhitzt. Aus Methylalkohol–Äther umkrystallisiert, bildet es hellgelbe Prismen, die bei 204° sintern und bei 208° schmelzen.

0,1258 g (im Vakuum getrocknet) gaben 0,0781 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_3J$:		Gefunden:
J	33,66	33,56 %.

Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Methyljodid ab.

Methyl-4-(dichinolyl-2,2′)-amin.

Es wurde wie das (Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2′)-amin aus Amino-2-chinolin und Methyl-4-chlor-2-chinolin dargestellt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden feine gelbe Prismen erhalten, die etwas heller als (Dimethyl-4,4′-dichinolyl-2,2′)-amin sind. Sie färben sich bei 126° dunkel und sintern; bei 129° schmelzen sie.

6,768 mg (im Toluolbad getr.) gaben 19,75 mg CO_2 u. 3,408 mg H_2O.
4,222 mg „ „ „ „ 0,55 ccm N bei 13° u. 731 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$:		Gefunden:
C	79,89	79,5 %
H	5,30	5,63 „
N	14,81	14,95 „ .

Salzsaures Salz: Mit alkoholischer Salzsäure unter Ätherzusatz dargestellt und aus Alkohol–Äther umkrystallisiert. Kleine, schwach gelbe Nadeln, die sich bei 267° dunkel färben und bei 275° unter Zersetzung schmelzen.

0,1038 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0471 g AgCl.

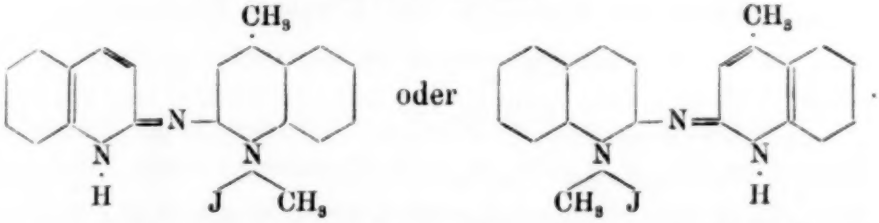
Berechnet für $C_{19}H_{16}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	11,02	11,23 %.

Monopikrat: Aus dem salzsauren Salz in heißer, alkoholischer Lösung mit Natriumpikrat. Gelbe Prismen, die bei 245° trüb werden, bei 279° dunkler werden und sintern und bei 287° unter Zersetzung schmelzen. Zur Reinigung wurde das Pikrat mit Alkohol ausgekocht.

3,564 mg (im Toluolbad getr.) gaben 0,5 ccm N bei 9,5° u. 750 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{18}N_6O_7$:	Gefunden:
N 16,35	16,73 %.

Jodmethylat,



Die Base wurde mit einem Überschuß von Methyljodid 6 Stunden im Wasserbadschießofen erhitzt. Aus Methylalkohol-Äther lange gelbe Prismen; färben sich von 218° ab allmählich dunkler und sintern, bei 247—253° schmelzen sie unter Zersetzung.

0,1623 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,0904 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_3J$:	Gefunden:
J 29,72	30,11 %.

Beim Kochen mit Natronlauge wird das Methyljodid wieder abgespalten.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

166. Über die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester.

Von

Theodor Curtius und **Gustav Ehrhart.**

(Eingegangen am 23. Mai 1922.)

Th. Curtius und G. Ehrhart[1]) haben beim Zerfall des Benzylazids, $C_6H_5.CH_2.N_3$, in Malonester unter Stickstoff-Abspaltung und -Anlagerung des starren Restes $C_6H_5CH_2.N\langle$ an den Malonester, die Benzylaminomalonsäure, $C_6H_5.CH_2.NH.CH:(CO_2C_2H_5)_2$, erhalten. — Da bei dieser die hydrolytische Spaltung nicht zur freien Amino-säure, dem Glykokoll, führen konnte, sollten die Sulfonazide, $R.SO_2.N_3$, in den Kreislauf dieser Reaktion einbezogen werden, dieselben, welche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoffentwicklung zuerst die Anlagerungsprodukte $R.SO_2.NH.C_6H_5$ gegeben hatten, und dadurch als „starre Säure-azide" charakterisiert wurden. Diese Körper, Anilide der Benzolsulfonsäuren, gegen Alkalien ungemein beständig, ließen aber mit konzentrierten Mineralsäuren die betreffenden Aminoderivate bequem abspalten.

Man hätte demnach erwarten müssen, daß die Reaktion zwischen Benzolsulfonazid und Malonester unter Bildung von Benzolsulfonamino-malonester verlaufen würde:

$$\underset{\text{Benzolsulfazid}}{C_6H_5.SO_2.N_3} + \underset{\text{Malonester}}{CH_2:(CO_2C_2H_5)_2} \longrightarrow \underset{\text{Benzolsulfonamino-malonester}}{C_6H_5.SO_2.NH.CH:(CO_2C_2H_5)_2}$$

H. Meyer[2]), der diese Reaktion auf Veranlassung von Th. Curtius untersucht hat, fand aber, daß sich in dem immer

[1]) Ber. **55**, 1559 (1922).

[2]) Henry Meyer, „Über Zwischenprodukte bei der Synthese von α-Amino-säuren aus Malonsäuren und über einige Reaktionen mit starren Säureaziden". Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt auf der Universitätsbibliothek Heidelberg.

stark verharzten Reaktionsprodukt in der Hauptsache nur Benzolsulfamid, $C_6H_5.SO_2.NH_2$, befand. Die Versuche wurden deshalb, trotzdem ihre Durchführung zu einer sehr erwünschten und einfachen Synthese der α-Amino-säuren führen mußte, z. B.

$$C_6H_5.SO_2.NH.CH:(CO_2C_2H_5)_2 + 3H_2O$$
Benzolsulfamino-malonester

$$\longrightarrow \underset{\text{Sulfosäure}}{C_6H_5.SO_3H} + \underset{\text{Glykokoll}}{NH_2.CH_2.COOH} + CO_2 + 2C_2H_5.OH,$$

zunächst abgebrochen.

Der eine von uns (G. Ehrhart) ließ nun die Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Malonester unter vermindertem Druck so vor sich gehen, daß der Malonester eben bei einer Temperatur von 110° im Sieden bleiben konnte. Hierbei trat kein Stickstoff aus; das Resultat war die Synthese eines 1-Benzolsulfonsäure-4-carbonsäure-5-oxytriazols, bezugsweise 1-Benzolsulfonsäure-4-carbonsäure-5-triazolons:

$$\underset{\text{Sulfoazid}}{C_6H_5.SO_2.N_3} + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow \underset{\text{I.}}{C_6H_5.SO_2.N\begin{matrix}N=N\\ \diagdown\ \ \diagup\\ C(OH)=C.CO_2C_2H_5\end{matrix}}$$
5-Oxytriazol

oder:

$$\underset{\text{II.}}{C_6H_5.SO_2.N\begin{matrix}N=N\\ \diagdown\ \ \diagup\\ CO-CH.CO_2C_2H_5\end{matrix}}.$$
5-Triazolon

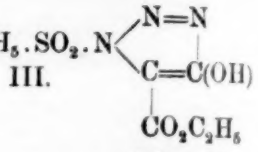
Aus der alkalischen Lösung des erhaltenen Produktes fällt der 5-Oxytriazolester (I) als Öl aus; er verwandelt sich erst nach einigen Stunden in das feste, beständige 5-Triazolon (II).

Vergleicht man diese Reaktion mit den schönen, ausführlichen Untersuchungen, welche L. Dimroth[1]) über die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Na-Malonester ausgeführt hat, so könnte das von uns erhaltene Triazolon auch als Benzolsulfaminodiazomalonsäure, $C_6H_5.SO_2.NH.CO.C:(N_2).COOH$, aufgefaßt werden. Dies ist die eine Möglichkeit, mit der die Reaktion zwischen Benzolsulfazid und Malonester verlaufen konnte, welche, wie aus dem folgenden hervorgeht,

[1]) L. Dimroth, Ann. Chem. **325**, 1 (1902); **338**, 143 (1905); **364**, 183 (1909); **373**, 352 (1910); **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913).

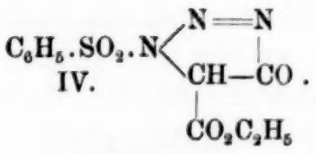
im wesentlichen mit der von L. Dimroth bei der Einwirkung von Diazobenzolimid auf Na-Malonester ermittelten übereinstimmt. Eine zweite Möglichkeit ergibt sich aber aus der Betrachtung: daß nämlich das Kernkohlenstoffatom des Malonesters bei der Aufrollung der N_3-Gruppe sich nicht an das entferntere, sondern an das dem SO_2-Rest zunächst befindliche Stickstoffatom begibt:

$$C_6H_5.SO_2.N_3 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow$$



III. 4-Oxytriazol

oder:



IV. 4-Triazolon

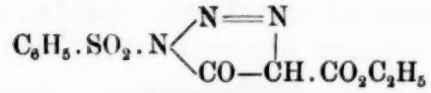
Dadurch entstünde das 1-Benzolsulfamino-5-carbonsäureester-4-triazolon.

Die Betrachtung beider Formeln ergibt ohne weiteres, daß bei der hydrolytischen Spaltung mit Mineralsäuren:

nach I aus 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon: Stickstoff, Benzolsulfamid, Glykolsäure und Kohlensäure,

nach II aus 1-Benzolsulfon-5-carbonsäure-4-triazolon dagegen: Stickstoff, Kohlensäure, Benzolsulfonsäure und Glykokoll entstehen müssen.

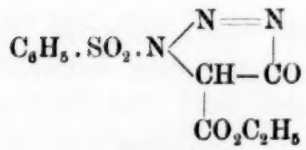
I.



5-Triazolon

$$\longrightarrow \underset{\text{Sulfamid}}{C_6H_5.SO_2.NH_2} + \underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2(OH)COOH} + N_2 + CO_2 + C_2H_5OH,$$

II.



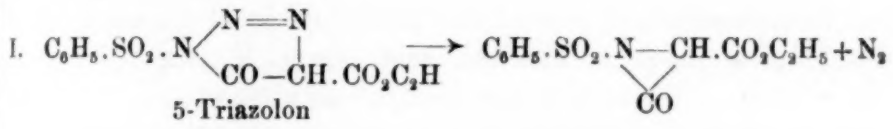
4-Triazolon

$$\longrightarrow \underset{\text{Sulfosäure}}{C_6H_5.SO_3H} + \underset{\text{Glykokoll}}{NH_2CH_2COOH} + N_2 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

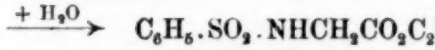
Die Versuche ergaben, daß die Hydrolyse nur nach I verläuft.

Erhitzt man aber den erhaltenen Triazolonkörper über seinen Schmelzpunkt, so spaltet er Stickstoff ab, und die erhaltene Schmelze gab bei der Hydrolyse mit Salzsäure nunmehr, wenn auch in geringerer Menge, Aminoessigsäure, welche einwandfrei als Esterchlorhydrat und Diazoessigester isoliert werden konnte.

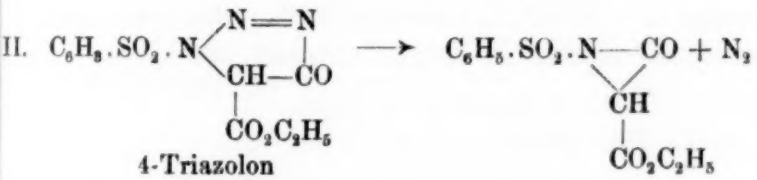
Für diese Bildung von Glykokoll ist aber in Betracht zu ziehen, daß sowohl aus 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon wie auch aus 1-Benzolsulfon-5-carbonsäure-4-triazolon unter Abgabe von Stickstoff und unter Ringschließung Systeme gebildet werden können, welche bei der Hydrolyse beide unter Abspaltung von Kohlensäure in Benzolsulfaminoessigsäure übergehen, aus welcher dann erklärlich Benzolsulfonsäure und Glykokoll entstehen:



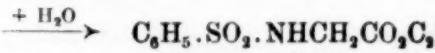
5-Triazolon



Benzolsulfaminoessigsäure



4-Triazolon

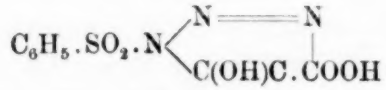


Benzolsulfaminoessigsäure

Da man beim Erhitzen des Produktes aus Benzolsulfonazid und Malonester über seinen Schmelzpunkt stets mit der Triazolon- oder nach Dimroth mit der Diazoform zu tun hat, haben wir die Oxytriazolform in Gestalt des Natriumsalzes festgehalten und versucht, aus dieser durch Erhitzen Stickstoff abzuspalten. Es zeigte sich aber, daß die Reaktion hierbei an einem bestimmten Punkt stets explosiv verlief.

Man erhält den bei der Einwirkung von Benzolsulfazid auf Malonester erhaltenen rohen Triazolonester rein, wenn

man das von überschüssigem Malonester befreite Reaktionsprodukt mit Na-Äthylat behandelt, und dann in der Kälte ansäuert. Dabei fällt, wie schon erwähnt, zunächst ein dickflüssiges Öl aus, das den freien Oxytriazolester darstellt. Streicht man das Öl auf Ton, so ist nach einigen Stunden die Masse hellgelb krystallin erstarrt. Schmp. 79° (unkorr.). Der Ester löst sich in verdünnter Natronlauge auf; erwärmt man etwas, so fällt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die freie Carbonsäure wiederum ölig, als Oxytriazolsäure:



aus, welche, und zwar schneller als ihr Ester, in die krystallisierte Triazolonsäure übergeht.

Nach den Untersuchungen von L. Dimroth über die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Na-Malonester würde der aus Benzolsulfonazid gewonnene Triazolonkörper als ein Derivat des Diazomethans aufzufassen sein: als $C_6H_5.SO_2.NH.CO.C:(N_2).COOH$, Benzolsulfaminodiazomalonsäure. In der Tat besitzen die Krystalle dieser Triazolonsäure eine sehr eigentümlich grünlich hellgelbe Farbe. Auch zerfällt die bei 106° (unkorr.) sich unter Aufschäumen zersetzende freie Säure beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung in Benzolsulfamid und Glykolsäure:

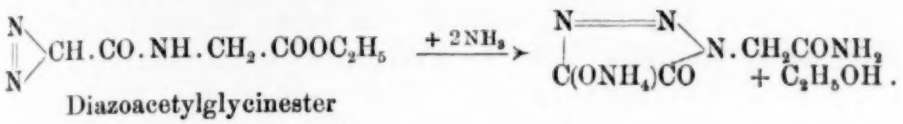
$$\underset{\text{Diazosäure}}{C_6H_5.SO_2.NH.CO.C:(N_2)COOH} + 2H_2O = \underset{\text{Sulfamid}}{C_6H_5.SO_2.NH_2} + \underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2(OH).COOH} + CO_2 + N_2.$$

Dagegen zeigt der erhaltene Ester dieser Säure nichts vom Verhalten eines Diazofettsäureesters, Jod greift nicht unter Stickstoffentwicklung an, gegen Säuren ist der Ester merkwürdig beständig — er krystallisiert selbst aus kochender konzentrierter Salzsäure unverändert wieder aus; nur über den Schmelzpunkt erhitzt, gibt er langsam Stickstoff ab.

Bekanntlich geht nach den Untersuchungen von Th. Curtius und J. Thompson[1]) Diazoacetylglycinester durch Ein-

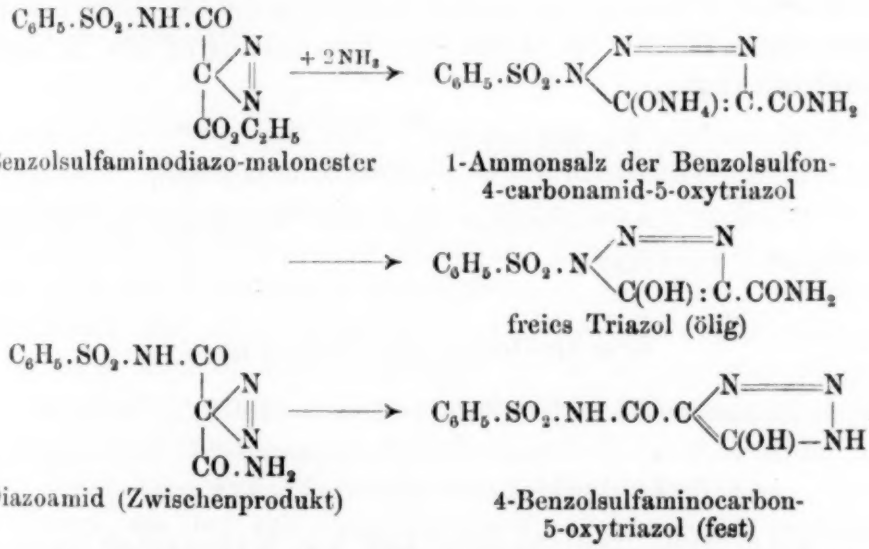
[1]) Ber. 39, 4139 (1906).

wirkung von Ammoniak in das Ammonsalz des 5-Oxytriazolacetamids über:



Diazoacetylglycinester

Unter Zugrundelegung der Diazoformel für das von uns erhaltene 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon als Benzolsulfaminodiazo-malonester erhält man bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf die Verbindung in der Tat das Ammonsalz des 1-Benzolsulfon-4-carbon-amid-5-oxytriazols. Beim Ansäuern fällt das Oxytriazol ölig aus. Kocht man das Öl mit Alkohol auf, so krystallisiert aus der Lösung der farblose 4-Benzolsulfaminocarbon-5-oxytriazol aus. Der Prozeß vollzieht sich nach dem Schema:



Benzolsulfaminodiazo-malonester

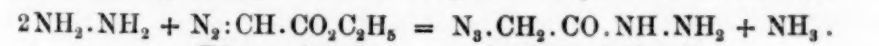
1-Ammonsalz der Benzolsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol

freies Triazol (ölig)

Diazoamid (Zwischenprodukt)

4-Benzolsulfaminocarbon-5-oxytriazol (fest)

Th. Curtius, A. Darapsky und A. Bockmühl[1]) haben durch Einwirkung von Hydrazin auf Dazoessigester unter Ammoniakabspaltung Azidoessigsäurehydrazid erhalten:

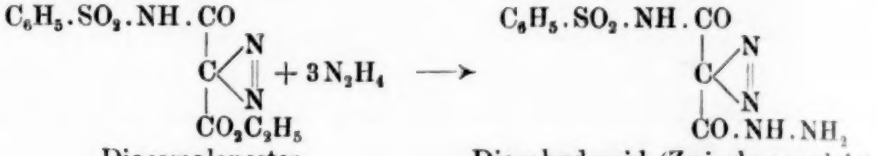


Diazoessigester — Azidoacethydrazid

Bei der Eiwirkung von Hydrazin auf Benzolsulfaminodiazomalonester trat neben Ammoniak- aber auch

[1]) Ber. 41, 344 (1908).

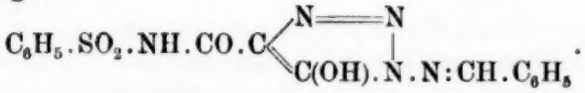
Stickstoffentwicklung auf; das Benzolsulfaminoazido-malonsäurehydrazid konnte zwar noch nicht isoliert werden. Dagegen schied sich fast quantitativ ein schön krystallisierendes Bis-Diammoniumsalz des 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbon-5-oxytriazols ab. Hier erfolgt der Ringschluß spontan:



Diazomalonester — Diazohydrazid (Zwischenprodukt)

Bis-Diammonsalz des 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbon-5-oxytriazols

Mit verdünnter Salzsäure erhält man daraus das freie 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazol, eine starke Säure. Sie liefert mit Benzaldehyd die farblose Verbindung:



Weitere Untersuchungen über das Verhalten der Sulfonazide sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol und 1-Benzolsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonsäure).

4,5 g Benzolsulfonazid und 8 g Malonester wurden unter 20—25 mm Druck bei etwa 110° am Rückfluß dauernd im Sieden erhalten. Nach 5 Stunden vermindert man den Druck bis auf etwa 11 mm, wobei der überschüssige Malonester abdestilliert. Gasentwicklung findet nicht statt. Das flüssige Reaktionsprodukt ist nur leicht gelb gefärbt. Man schüttelt mit Natronlauge (1 : 10), bis fast alles in Lösung gegangen ist, filtriert kalt durch ein nasses Filter, bis die Lösung vollständig klar ist, und säuert dann in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure an. Sofort setzt sich 1-Benzolsulfon-

4-carbonsäure-5-oxytriazol als dickes, gelbes Öl ab, das allmählich zum Triazolon bzw. zur Benzolsulfaminodiazomalonsäure strahlig erstarrt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Mutterlauge noch ein kleiner Teil krystallinisch aus. Ausbeute 2,5 g. Man saugt ab und krystallisiert aus heißem Benzol um, wobei man die Verbindung in schwach anisotropen Krystallen von rhomboedrischer Form erhält, die sich bei 106° zersetzen.

0,2116 g gaben 0,3104 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.
2,653 mg „ 0,356 ccm N_2 bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_5N_3S$ (269):		Gefunden:
C	40,20	40,01 %
H	2,60	2,96 „
N	15,60	15,55 „ .

1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxy-1,2,3-triazol und 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazo-malonsäureäthylester).

Der Versuch wird wie bei der freien Säure beschrieben ausgeführt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Malonesters behandelt man aber mit der berechneten Menge Natriumäthylat, löst in Wasser und säuert an. Bei schnellem Arbeiten läßt sich die Verbindung unmittelbar so darstellen, wie dies Dimroth mit dem unverseifbaren Diazobenzolimid gelang, wenn man nämlich 3,2 g Malonester mit der berechneten Menge Na in Alkohol gelöst versetzt und sofort 3,6 g Benzolsulfonazid zugibt. Na-Äthylat wirkt natürlich auf Sulfonsäureazide in der Weise ein, daß Stickstoffnatrium abgespalten wird, eine Reaktion, die bei den Carbonsäureaziden momentan verläuft. Auftretende stärkere Erwärmung wird durch Kühlen gemildert. Nach einigem Stehen destilliert man den überschüssigem Alkohol ab, löst das Natriumsalz in Wasser, filtriert eiskalt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar ist und macht mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Es fällt ein dickes, zähes Öl aus, das man auf Ton streicht. Das Produkt gibt mit Eisenchlorid rotviolette Färbung. Nach etwa 2 Stunden ist das Öl zu einer krystallinen, hellgelben Masse erstarrt. Man krystallisiert aus heißem Sprit um und erhält das 1-Benzolsulfonsäure-4-carbon-

säureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazo-malonester) in durchsichtigen, anisotropen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 79°. Der Ester ist in organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich, schwer in Wasser. Mit Na-Äthylat bildet sich das Na-Salz des Oxy-triazolesters zurück, welcher auf Zusatz von Säure wieder ölig ausfällt und sich langsam umlagert. Mit verdünnter wäßriger Natronlauge entsteht unter Verseifung der Estergruppe das Na-Salz der Oxytriazolsäure, welches beim Ansäuern sich ganz analog verhält Bei 110° spaltet 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazo-malonester) Stickstoff ab. Die Verbindung ist gegen Jod und Säuren, selbst konzentrierte Salzsäure, beständig (vgl. S. 70).

0,2672 g gaben 0,4345 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_5N_3S$ (297):		Gefunden:
C	44,50	44,35 %
H	3,71	4,08 „
N	14,13	— „ .

4-Benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol,

2 g 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonester) werden mit der fünffachen Menge starkem, wäßrigem Ammoniak im Rohr einige Stunden auf 70° erhitzt. Die Substanz ist völlig in Lösung gegangen. Man vertreibt das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und säuert in der Kälte an. Es fällt 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureamid-5-oxy-1,2,3-triazol als dickes Öl aus, das aber bald fest wird unter Umlagerung zu 1-Benzolsulfonaminocarbonsäure-5-oxytriazol. Der Körper zersetzt sich ohne zu schmelzen und krystallisiert in anisotropen, schön ausgebildeten, schief abgebrochenen Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Äther und in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

0,2324 g gaben 0,3429 g CO_2 und 0,0663 g H_2O.
2,270 mg „ 0,419 ccm N_2 bei 20° und 741 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_4N_4S$ (268):		Gefunden:
C	40,30	40,24 %
H	2,99	3,19 „
N	20,84	20,97 „
S	11,94	— „ .

1-Amino-4-benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol, $C_6H_5.SO_2.NH.CO.C\begin{cases} N{=}{=}N \\ C(OH)-N.NH_2 \end{cases}$.

Auf eine alkoholische Lösung von 3 g 1-Benzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon (Benzolsulfaminodiazomalonester) läßt man etwas mehr als 3 Mol. Hydrazinhydrat bei gelinder Wärme einwirken. Alsbald setzt Stickstoff- und Ammoniakentwicklung ein; dann scheidet sich ein fester Körper aus. Man läßt vollständig erkalten, saugt ab und krystallisiert aus heißem Sprit um. Man erhält so das

Bis-Diammoniumsalz des 1-Amino-4-Benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxytriazols,

$C_6H_5.SO_2.N(N_2H_5).CO.C\begin{cases} N{=}{=}N \\ C(ON_2H_5)-N.NH_2 \end{cases}$,

in schmalen, anisotropen, schräg abgestumpften Tafeln.

0,2259 g gaben 0,2559 g CO_2 und 0,1128 g H_2O.
2,016 mg „ 0,623 ccm N_2 bei 17° und 755 mm.

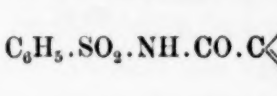
Berechnet für $C_9H_{17}O_4N_9S$ (346):		Gefunden:
C	31,20	30,89 %
H	4,93	5,58 „
N	36,39	36,14 „ .

Das Diammoniumsalz wird in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure das Triazol ausgefällt. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man 1-Amino-4-benzolsulfaminocarbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazol in kleinen farblosen, gut ausgebildeten anisotropen, schief abgebrochenen Prismen. Sie sind in Äther, Benzol schwer, in heißem Alkohol leichter löslich.

0,2104 g gaben 0,2942 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
2,703 mg „ 0,578 ccm N bei 23° und 763,0 mm.

Berechnet für $O_8H_9O_4N_5S$ (283):		Gefunden:
C	38,15	38,13 %
H	3,18	3,78 „
N	24,75	24,75 „
S	11,31	— „ .

Benzalverbindung des 1-Amino-4-benzolsulfamino-carbonsäure-5-oxy-1,2,3-triazols,



Zu der Lösung dieses Oxytriazols in heißem Wasser gibt man einige Tropfen Benzaldehyd und schüttelt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Trübung und nach einigem Stehen scheidet sich die farblose Benzalverbindung ab. Sie spaltet sich erst mit heißer, ziemlich konzentrierter Schwefelsäure wieder in die Komponenten. In organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Zur Analyse wurde sie aus viel Alkohol umkrystallisiert. Nadelförmige, anisotrope, schief abgebrochene Prismen.

0,1528 g gaben 0,2882 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.
2,431 mg „ 0,392 ccm N_2 bei 21° und 764 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N_5S$ (371):		Gefunden:
C	51,70	51,44 %
H	3,51	3,84 „
N	18,87	18,82 „
S	8,62	— „ .